

Année 1964

N° d'ordre : 120

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

(Physique Supérieure)

PAR

Anne-Lise ROCHE

Licenciée ès Sciences

Tracé des courbes de potentiel de molécules diatomiques au moyen d'un ordinateur électronique

Soutenue le 24 Octobre 1964, devant la Commission d'Examen

M. J. JANIN	Président
MM. R. GRANDMONTAGNE	} Examineurs
M. DUFAY	
J. D'INCAN	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1964

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

(Physique Supérieure)

PAR

Anne-Lise ROCHE

Licenciée ès Sciences

Tracé des courbes de potentiel de molécules diatomiques au moyen d'un ordinateur électronique

Soutenue le 24 Octobre 1964, devant la Commission d'Examen

M. J. JANIN	Président
MM. R. GRANDMONTAGNE	} Examineurs
M. DUFAY	
J. D'INCAN	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1964

UNIVERSITE DE LYON
FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN,
Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOIDIN



Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553421_0009

CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
FRAISSE	Mathématiques
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie

Professeurs sans chaire

MM. GAUME	Physique
FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LE GAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHE NEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie

DUCKET	Biologie végétale
Mle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LE FEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique

Maîtres de Conférences

Mme ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique électricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M.P.C.

Maître de conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

J'exprime ma vive reconnaissance à Monsieur le Professeur JANIN qui tout au long de ces recherches m'a laissée disposer de la documentation très riche de son service et qui a bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse.

A Monsieur le Professeur GRANDMONTAGNE qui m'a permis de réaliser ce travail dans d'excellentes conditions matérielles, qui l'a dirigé avec tant de bienveillance et m'a fait profiter de son précieux savoir, j'exprime ma profonde gratitude.

Je remercie Monsieur le Professeur DUFAY d'avoir bien voulu accepter de faire partie de mon jury.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur d'INCAN qui me donna si souvent de judicieux conseils et a accepté d'être membre de ce jury.

Les calculs sur ordinateur ont été faits au Centre de Calcul Scientifique de la Faculté des Sciences de Lyon, je remercie Monsieur REYNIER des conseils qu'il m'a donnés et le personnel de ce service de l'aide efficace qu'il m'a apportée.

J'exprime ma très vive reconnaissance à mes camarades de laboratoire pour leur soutien et j'associe à ces remerciements Mademoiselle MARTIN, Madame GAILLARD et Monsieur CROUZET pour la part qu'ils ont prise à la réalisation matérielle de ce texte.

I N T R O D U C T I O N

=====

HERZBERG⁽¹⁾ définit l'énergie potentielle d'une molécule diatomique dans un état électronique donné comme la somme des énergies électronique , de vibration et de rotation ; sous l'influence de cette énergie, les noyaux vibrent. Nous nous proposons après beaucoup d'autres de tracer la courbe de variation de cette énergie potentielle en fonction de la distance inter-nucléaire, mais cette étude se bornera à des états électroniques stables pour lesquels cette courbe présente un minimum.

Ce travail est un complément et une adaptation à une machine à calculer électronique I.B.M. 1620 du travail qu'EIDO⁽²⁾ et KOBEISSE⁽³⁾ ont fait avec un planimètre en utilisant le procédé graphique de RYDBERG⁽⁴⁾.

La méthode proposée par Rydberg a été perfectionnée par KLEIN⁽⁵⁾ puis par REES⁽⁶⁾ dans les idées qui pouvaient être développées à cette époque, c'est-à-dire en recherchant des fonctions analytiques permettant de résoudre le problème. Actuellement, le développement des machines à calculer électroniques justifie une reprise de ce travail. C'est le but que nous avons poursuivi. Certains aspects des théories de Klein et Rees ne présentent plus aucun intérêt quand on dispose de moyens de calcul électronique.

Eido et Kobeïssé ont déjà utilisé une machine électronique analogique pour tracer des fonctions d'ondes. Cette utilisation aurait amené une confirmation intéressante de la quantification de l'intégrale d'action dont se sert Rydberg pour tracer des courbes de potentiel. Les machines digitales permettent en principe d'espérer une étendue des calculs bien supérieure et une précision meilleure, mais ne se manoeuvrent pas du tout de la même façon. Aussi le travail actuel se trouve-t-il différent du précédent.

L'exposé qui suit est formé de deux grandes parties :

La première est la mise au point d'un programme rédigé en Fortran, adapté à un ordinateur électronique I.B.M. et donnant des courbes de potentiel.

La seconde est l'application de ce programme aux molécules N_2^+ , OH, P_2 et S_2 .

La mise au point du programme proprement dit comprend dans un premier chapitre un rappel du procédé de Rydberg et de ses prolongements ainsi qu'une étude de la représentation mathématique de la courbe de potentiel.

Ce procédé de Rydberg fait appel à deux notions physiques très distinctes : la quantification de l'intégrale d'action et le calcul des constantes de rotation qui ont donné lieu à deux programmes séparés dont la mise au point constitue les chapitres II et III.

Dans les chapitres suivants, on a utilisé un certain nombre de constantes et de symboles dont on donne la liste :

$c = 2,99792 \times 10^{10}$ CGS vitesse de la lumière

$h = 6,6253 \times 10^{-27}$ CGS constante de Planck

$N = 6,0248 \times 10^{23}$ CGS nombre d'Avogadro

μ : masse réduite de la molécule considérée

U : énergie potentielle exprimée en kaysers

D : énergie de dissociation de l'état électronique considéré

$G(v)$: énergie de vibration exprimée en kaysers d'un niveau de vibration v .

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2.$$

T : terme spectral exprimé en kaysers. $T = T_e + G(v)$

T_e : énergie électronique de l'état considéré égale à la valeur minimum de l'énergie potentielle.

B : constante de rotation d'un niveau de vibration ; ses variations en fonction de v sont données par : $B = B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2}\right)$

r : distance internucléaire

r_e : distance internucléaire d'équilibre ; $r_e = \frac{4,106 \times 10^{-8}}{\sqrt{\mu B_e}}$ cm.

C H A P I T R E I

METHODE RYDBERG KLEIN REES REPRESENTATION MATHEMATIQUE DE LA COURBE DE POTENTIEL

Rydberg s'est inspiré des travaux de HULTHEN et d'OLDENBERG. Comme point de départ, il supposait que la fonction potentielle de l'état considéré était une fonction de Morse qu'il fallait corriger .

$$U = D(1 - e^{-\beta x})^2 \quad \text{avec } x = r - r_e$$

Deux équations devaient guider cette correction :

- Oldenberg proposa d'abord la quantification de l'intégrale d'action mise sous la forme suivante par Eido (thèse p.12) :

$$\oint \sqrt{G(v) - U} = 10^8 \sqrt{\frac{hN}{2\mu c}} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (1)$$

L'énergie potentielle devient égale à l'énergie de vibration $G(v)$ d'un niveau v pour deux abscisses :

$$\begin{aligned} x_1 = r_1 - r_e &= -\frac{1}{\beta} \text{Log} \left(1 + \sqrt{\frac{G(v)}{D}} \right) \\ x_2 = r_2 - r_e &= -\frac{1}{\beta} \text{Log} \left(1 - \sqrt{\frac{G(v)}{D}} \right) \end{aligned}$$

Il faut corriger les valeurs de x_1 et x_2 jusqu'à ce que (1) soit vérifiée. On a ainsi une courbe de potentiel dont l'origine des abscisses est au minimum de la courbe. Mais ces calculs ne tiennent pas compte de la distance internucléaire d'équilibre r_e .

- Hulthen proposa alors d'utiliser le calcul des constantes de rotation dont Eido (thèse p.22) a montré qu'elles s'exprimaient par l'équation suivante :

$$B = \frac{hN}{8\pi^2 \mu c} \frac{\int \frac{dr}{(r_e+x)^2 \sqrt{G(v) - U}}}{\int \frac{dr}{\sqrt{G(v) - U}}} \quad (2)$$

On corrigerait la courbe jusqu'à ce que (1) et (2) soient vérifiées.

Ce procédé graphique où toutes les intégrales se calculent par planimétrie a été successivement transformé par Klein, Rees et Vandærslice.

Klein a recherché une solution analytique à cette détermination graphique des courbes de potentiel, il a introduit deux fonctions f et g telles que :

$$f = \frac{r_1 - r_2}{2} \quad \text{et} \quad g = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

f et g doivent être calculées à chaque niveau de vibration et Klein montre que ces fonctions peuvent s'exprimer par l'intermédiaire d'une fonction auxiliaire S qui devient en utilisant nos notations :

$$S(G, x) = \frac{1}{\pi \sqrt{2\mu}} \int_0^I \sqrt{G - E(I, x)} \, dI$$

$$f = \frac{\partial S}{\partial G} \quad g = - \frac{\partial S}{\partial x}$$

$E(I, x)$ est la somme de l'énergie de vibration et de l'énergie de rotation. Elle s'exprime en fonction de l'intégrale d'action $I = h(v + 1/2)$ et du carré du moment angulaire $x = \frac{p^2}{2\mu}$. Quand $I = I'$, $E(I, x) = G$.

Vanderslice (7) montrera que S représente la moitié de l'aire comprise entre l'énergie constante G et la courbe de potentiel. Des tables de valeurs de S ont été dressées permettant de calculer f et g par différentiation numérique et d'en déduire r_1 et r_2 :

$$r_1 = \sqrt{\frac{f}{g} + f^2} + f$$

$$r_2 = \sqrt{\frac{f}{g} + f^2} - f$$

Klein exprimait l'énergie $E(I, x)$ en fonction de l'intégrale d'action et du carré du moment angulaire, Rees introduit les constantes spectroscopiques dans l'expression de l'énergie.

$$E(I, x) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + B_e J(J+1) + D_e J^2(J+1)^2 - \alpha J(J+1) \left(v + \frac{1}{2}\right)$$

f et g prennent alors la forme suivante :

$$f = \left(\frac{h}{8\pi^2 \mu c \omega_e x_e} \right)^{1/2} \text{Log} \left[\frac{(\omega_e^2 - 4\omega_e x_e G)^{1/2}}{\omega_e - (4\omega_e x_e G)^{1/2}} \right]$$

$$g = \left[\frac{2\pi^2 \mu c}{h(\omega_e x_e)^3} \right]^{1/2} \left[\alpha (4\omega_e x_e G)^{1/2} - (2\omega_e x_e B_e - \alpha \omega_e) \text{Log} \left[\frac{(\omega_e^2 - 4\omega_e x_e G)^{1/2}}{\omega_e - (4\omega_e x_e G)^{1/2}} \right] \right]$$

Rees a proposé une solution pour le cas où $G(v)$ est de degré supérieur à deux, mais ce calcul n'est assez simple que pour des molécules suivant pratiquement une loi de Morse et dont l'énergie de vibration se met sous la forme $G(v) = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2$.

Vanderslice a eu l'idée, en introduisant des discontinuités, d'adapter les fonctions f et g à des molécules pour lesquelles une telle représentation de l'énergie de vibration est insuffisante.

Dans de tels cas, il propose de conserver la forme mathématique des expressions f et g , mais de changer presque à chaque niveau de vibration les valeurs numériques des constantes ω_e , $\omega_e x_e$, α et B_e . Cela revient à considérer la courbe de potentiel comme formée de petits morceaux de courbe de Morse.

f et g deviennent des sommations en fonction d'un indice i :

$$f = \left(\frac{8\pi^2 \mu c}{h}\right)^{-1/2} \sum_{i=1}^n (\omega x_i)^{-1/2} \text{Ln} W_i$$

$$g = \left(\frac{2\pi^2 \mu c}{h}\right)^{1/2} \sum_{i=1}^n 2\alpha_i (\omega x_i)^{-1} \left[(G_n - G_{i-1})^{1/2} - (G_n - G_i)^{1/2} \right] + (\omega_i x_i)^{-1/2} [2B_i - \alpha_i (\omega_i x_i)^{-1} \omega_i] \text{Ln} W_i$$

$$W_i = \frac{[\omega_i^2 - 4(\omega_i x_i) G_i]^{1/2} - 2(\omega_i x_i)^{1/2} (G_n - G_i)^{1/2}}{(\omega_i^2 - 4\omega_i x_i G_{i-1})^{1/2} - 2(\omega_i x_i)^{1/2} (G_n - G_{i-1})^{1/2}}$$

Les constantes spectroscopiques sont déterminées en appliquant la méthode des moindres carrés à 4 niveaux à la fois. Mais, pour un grand nombre de molécules, la formule $B = B_e - \alpha(v + \frac{1}{2})$ donnant les valeurs des constantes de rotation dans l'approximation de Morse, conduit à des valeurs de α et B_e qui deviennent incohérentes à mesure que v augmente. Vanderslice conseille alors de conserver pour les hauts niveaux de vibration les valeurs qu'avaient ces constantes aux bas niveaux. Il en résulte certainement une légère inexactitude dans le calcul des abscisses r_1 et r_2 .

Une machine à calculer électronique donnant des résultats beaucoup plus précis qu'un planimétrage, nous avons repris la détermination des courbes de potentiel en revenant aux idées de Rydberg. Nous n'avons pas utilisé le procédé de Vanderslice ; en effet, s'il est très juste de considérer que les constantes spectroscopiques ne peuvent conserver tout au long de la courbe les mêmes valeurs, il est difficile de savoir comment les faire varier ; cette remarque est surtout valable pour α et B_e .

Nous avons donc cherché à vérifier la quantification de l'intégrale d'action et à faire un calcul des constantes de rotation en corrigeant niveau par niveau une courbe dont les abscisses sont déterminées par une formule de Morse.

$$x_1 = r_1 - r_e = -\frac{1}{\beta} \text{Log}\left(1 + \sqrt{\frac{G(v)}{D}}\right)$$

$$x_2 = r_2 - r_e = -\frac{1}{\beta} \text{Log}\left(1 - \sqrt{\frac{G(v)}{D}}\right)$$

Un calculateur électronique offre la possibilité très intéressante d'inclure des calculs à l'intérieur d'une boucle dépendant d'un indice I, à la fin de cette boucle l'indice augmente de une unité et la machine se reporte au début des calculs qu'elle recommence en prenant pour valeur de l'indice I+1.

Pour le problème considéré, on peut alors faire des calculs niveaux de vibration par niveaux de vibration, ce qui a guidé le choix d'une représentation mathématique de la courbe de potentiel devenue nécessaire pour vérifier les deux équations :

$$\int_0^{\infty} \sqrt{G(v) - U} = 10^8 \sqrt{\frac{hN}{2\mu c}} \left(v + \frac{1}{2}\right)$$

$$B = \frac{hN}{8\pi^2 \mu c} \frac{\int \frac{dr}{(r_e + x)^2 \sqrt{G(v) - U}}}{\int \frac{dr}{\sqrt{G(v) - U}}}$$

Des travaux de Vanderslice, on a retenu l'idée que les constantes spectroscopiques variaient le long de la courbe de potentiel, on va donc la découper en petits arcs.

Ces arcs seront représentés par de petits morceaux de courbe de Morse dans la partie incurvée de la courbe, soit aux bas niveaux jusqu'à $v = 3$; mais cette approximation se heurte à un certain nombre de difficultés au dessus de $v = 3$. On a alors fait une approximation linéaire et assimilé ces arcs de courbe entre deux niveaux de vibration successifs à de petits segments de droite.

Dans le cas de l'approximation de Morse, il est impossible de faire une correction à partir des constantes de rotation. On a cherché un procédé permettant d'obtenir sans correction par le calcul des constantes de rotation égales aux valeurs expérimentales.

Les constantes D et β de la loi de Morse sont définies par les formules :

$$D = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e}$$

$$\beta = 1,2177 \times 10^7 \sqrt{4\mu\omega_e x_e}$$

Ces constantes peuvent être calculées en utilisant les valeurs numériques de $\omega_e x_e$ obtenues par l'application de la méthode des moindres carrés à un certain nombre de valeurs de $\Delta G(v) = G(v+1) - G(v)$ correspondant à des niveaux de vibration différents, mais on obtient ainsi une mauvaise coïncidence des constantes de rotation calculées et expérimentales.

On a alors remarqué que se placer dans l'approximation de Morse, c'est admettre une variation linéaire de $\Delta G(v)$ et B en fonction de v .

$$\begin{aligned}\Delta G(v) &= \omega_e - 2\omega_e x_e (v + 1) \\ B &= B_e - \alpha(v + \frac{1}{2})\end{aligned}$$

PEKERIS⁽⁸⁾ a montré que le coefficient $\alpha = B_v - B_{v+1}$ dans le cas de l'approximation de Morse s'exprimait par la formule :

$$\alpha = \frac{6 \sqrt{\omega_e x_e B_e^3}}{\omega_e} - \frac{6B_e^2}{\omega_e}$$

A l'aide des valeurs de α et $\Delta G(v)$ déduites de l'expérience, on calcule des valeurs numériques de ω_e et $\omega_e x_e$ qui varieront à chaque niveau :

Posons : $x^2 = \omega_e x_e$

et $\text{beta} = 9B_e^3 - 2\alpha(v+1)(6B_e^2 + \alpha\Delta G(v))$,

alors :

$$x = \frac{3B_e \sqrt{B_e} - \sqrt{\text{beta}}}{2\alpha(v+1)}$$

Pour certains états électroniques comme l'état $B^2\Sigma_u^+$ de N_2^+ les résultats ainsi obtenus sont très intéressants comme le montre le tableau I

Tableau I

v	$B_{\text{calculée}}$	$B_{\text{expérimentale}}$
0	2,0734	2,073
1	2,0491	2,049
2	2,0254	2,025
3	2,0021	2,002

Les constantes de rotation expérimentales de $B^2\Sigma_u^+$ peuvent être en effet représentées jusqu'à $v = 3$ par une formule $B = B_e - \alpha(v + \frac{1}{2})$, soit $B = 2,085 - 0,0024(v + \frac{1}{2})$.

Mais pour les états $A\Sigma$ et $^2\Pi$ de OH, dont les constantes de rotation suivent approximativement une loi : $B = B_e - \alpha(v + \frac{1}{2}) + \gamma(v + \frac{1}{2})^2$, les résultats obtenus pour les niveaux 2 et 3 ont été mauvais.

Dans ce cas, il faut modifier α et B_e jusqu'à ce que les constantes de rotation calculées coïncident avec les valeurs expérimentales. Il est préférable de conserver B_e constant et d'adapter α en remarquant que B et α varient en sens inverse.

En effet, si
$$X = \frac{3B_e \sqrt{B_e} - \sqrt{\text{beta}}}{2\alpha(v+1)} ;$$

$$\frac{dX}{d\alpha} = - \left(\frac{3B_e \sqrt{B_e} - \sqrt{\text{beta}}}{2(v+1)} \right) \times \frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{4\alpha(v+1)} \times \frac{1}{\sqrt{\text{beta}}} \frac{d\sqrt{\text{beta}}}{d\alpha}$$

$$d(\sqrt{\text{beta}}) = -4(v+1)(3B_e^2 + \alpha\Delta G(v))d\alpha$$

$$dX = - \left(\frac{3B_e \sqrt{B_e} - \sqrt{\text{beta}}}{2(v+1)} \right) \frac{d\alpha}{\alpha^2} + \frac{3B_e^2 + \alpha\Delta G(v)}{\alpha \sqrt{\text{beta}}} d\alpha$$

$$dX = \frac{d\alpha}{\alpha} \left(-X + \frac{3B_e^2 + \alpha \Delta G(v)}{\sqrt{\beta e}} \right)$$

Il faut comparer : $X = \frac{3B_e \sqrt{\beta e} - \sqrt{\beta e}}{2\alpha(v+1)}$ avec $\frac{3B_e^2 + \alpha \Delta G(v)}{\sqrt{\beta e}}$.

Or $\sqrt{\beta e} = 3B_e \sqrt{\beta e} \sqrt{1 - \frac{2\alpha(v+1)(6B_e^2 + \alpha \Delta G(v))}{9B_e^3}}$

$\sqrt{\beta e} \approx 3B_e \sqrt{\beta e} \left[1 - \frac{\alpha(v+1)(6B_e^2 + \alpha \Delta G(v))}{9B_e^3} \right]$ car α est très petit devant B_e

$$X = \frac{\alpha(v+1)(6B_e^2 + \alpha \Delta G(v))}{\sqrt{9B_e^3} \cdot 2\alpha(v+1)} \approx \frac{3B_e^2 + \frac{\alpha \Delta G(v)}{2}}{\sqrt{9B_e^3}} < \frac{3B_e^2 + \alpha \Delta G(v)}{\sqrt{\beta e}}$$

$\frac{dX}{d\alpha}$ est donc positif.

Le sens de variation de $\omega_e x_e = x^2$ est le même que celui de α , il en est de même pour β , x_1 , x_2 , r_1 , r_2 . Par contre, $B = \frac{\int \frac{1}{r^2 \sqrt{G(v)} - U}}{\int \frac{1}{\sqrt{G(v)} - U}} \times \frac{hN}{8\pi^2 \mu c}$ variera en sens inverse de r , donc de α .

Un programme (page 23) a été mis au point permettant un calcul simultané jusqu'à $v = 3$ des constantes de rotation et de la quantification de l'intégrale d'action, on doit faire une correction portant sur α jusqu'à ce qu'on obtienne des constantes de rotation égales aux valeurs expérimentales.

Il était extrêmement tentant de généraliser au dessus de $v = 3$ ce procédé de calcul de ω_e et $\omega_e x_e$ à chaque niveau de vibration en espérant obtenir une variation de la quantité $D = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e}$ en fonction de v . Cette courbe aurait pu fournir des renseignements sur la constitution de l'état électronique considéré et son extrapolation aurait pu donner une valeur de l'énergie de dissociation.

On a vu les difficultés rencontrées pour OH déjà au dessous de $v = 3$, mais pour la plupart des molécules les variations de α et B_e obtenues en appliquant à chaque niveau v la formule : $B = B_e - \alpha(v + \frac{1}{2})$ aux constantes de rotation expérimentales sont incohérentes. Les figures 1 et 2 en donnent une représentation pour l'état $B^2\Sigma_u^+$ de N_2^+ . Il peut paraître logique

$B_e \text{ cm}^{-1}$

Figure 1

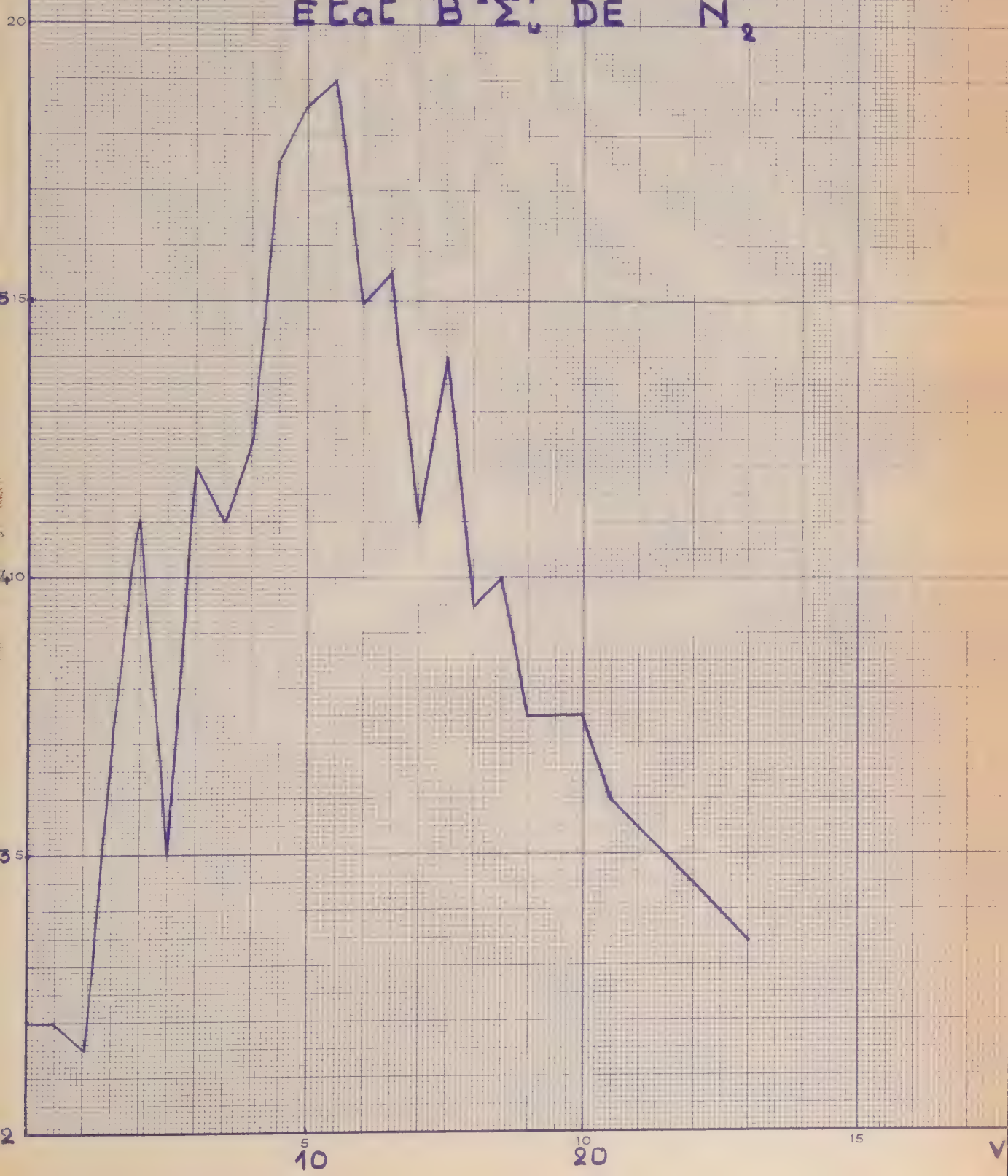
Etat $B^2\Sigma^+$ de N_2^+



α cm⁻¹

Figure 2

Etat B² Σ^+ DE N₂⁺



soit de prendre une valeur moyenne de ces constantes, soit de rendre leurs variations plus continues en leur appliquant la méthode des moindres carrés. Les essais de calcul tentés à partir de ces idées ont toujours donné des constantes de rotation calculées trop différentes des constantes expérimentales.

On a donc pensé utiliser une approximation linéaire au dessus de $v = 3$, là où la courbure de la représentation de cette fonction potentielle devient moins grande. Cette méthode a permis de vérifier la quantification de l'intégrale d'action et d'obtenir par le calcul, après une correction, des constantes de rotation égales aux valeurs expérimentales.

On a alors deux problèmes très différents : celui de la quantification de l'intégrale d'action et celui du calcul des constantes de rotation, ce qui a donné lieu à deux programmes distincts, la capacité de la machine étant insuffisante pour n'en faire qu'un seul.

C H A P I T R E I I

VERIFICATION DE LA QUANTIFICATION DE L'INTEGRALE D'ACTION

Avant tout calcul, on détermine par une formule de Morse les abscisses de la courbe de potentiel pour un niveau de vibration donné :

$$x_1 = -\frac{1}{\beta} \operatorname{Log}\left(1 + \sqrt{\frac{G(v)}{D}}\right)$$

$$x_2 = -\frac{1}{\beta} \operatorname{Log}\left(1 - \sqrt{\frac{G(v)}{D}}\right)$$

Au dessus de $v = 3$, seule l'abscisse de gauche sera déterminée par une formule semblable ; celle de droite s'obtiendra en prolongeant jusqu'au niveau v le segment de droite correspondant à la courbe de potentiel entre $v = 2$ et $v = 1$.

Un premier programme permet de calculer $G(v)$, β , D , ω_e et $\omega_e x_e$ d'après les α et $\Delta G(v)$ expérimentaux. Quand $v \leq 3$, il est nécessaire de recalculer à chaque niveau de vibration la valeur de l'énergie $G(v)$ si l'on désire obtenir ensuite des constantes de rotation égales aux valeurs expérimentales.

En effet : $G(v) = G(0) + \sum \Delta G(v)$.

Or l'expérience donne seulement les quantités $\Delta G(v)$, l'expérimentateur recherche ensuite la meilleure représentation mathématique de ces $\Delta G(v)$ expérimentaux d'où il déduira les valeurs numériques des constantes ω_e , $\omega_e x_e$ et la valeur de $G(0) = \frac{\omega_e}{2} - \frac{\omega_e x_e}{4} + \dots$

Mais si l'on choisit une approximation de Morse et si l'on change ω_e et $\omega_e x_e$ à chaque niveau, il est évident que $G(0) = \frac{\omega_e}{2} - \frac{\omega_e x_e}{4}$ ne peut rester constant.

Par contre, au dessus de $v = 3$, on peut conserver les valeurs de l'énergie de vibration que l'expérimentateur déduit de l'étude de la structure de vibration car l'approximation linéaire employée rend possible une correction à partir des constantes de rotation.

Pour la même raison, au dessus de $v = 3$, le choix des constantes D et β qui permettent de calculer x_1 est assez large. On peut soit conserver les valeurs des constantes D et β à $v = 3$, soit recalculer D et β à chaque niveau en utilisant les $\Delta G(v)$ expérimentaux et en gardant les valeurs qu'avaient α et B_e à $v = 3$, car leurs variations en fonction de v sont souvent discontinues.

Une fois déterminées de façon approximative les abscisses x_1 et x_2 pour un niveau v , il faut les corriger jusqu'à ce que soit vérifiée la quantification de l'intégrale d'action. Le programme principal qui comprend le calcul de x_1 et x_2 , celui des deux quantités : $S = \int \sqrt{G(v) - U}$ et $A = 10^8 \sqrt{\frac{hN}{2\mu c}} (v + \frac{1}{2})$ et la correction à faire d'après leurs valeurs est formé d'une grande boucle où les calculs se font pour un niveau de vibration donné. v en est l'indice, il augmente de une unité à la fin des calculs et la machine se reporte alors au début de la boucle.

Si $v \leq 3$, $\int_0^{x_n} \sqrt{G(v) - D(1 - e^{-\beta x})^2} dx$ est calculée par la formule de Simpson.

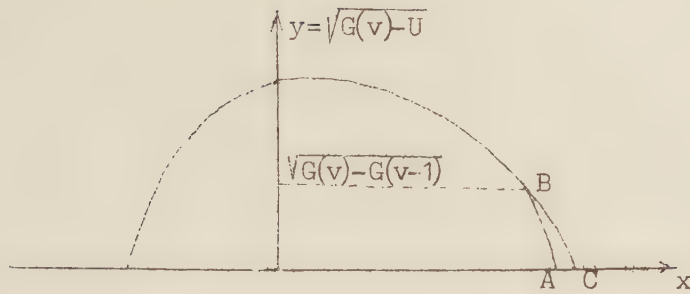
$$\int_{x_0}^{x_n} f(x) dx = \frac{h}{3} [f_0 + 4f_1 + 2f_2 + 4f_3 + 2f_4 + \dots + 4f_{n-1} + f_n]$$

On a choisi comme pas le centvingtième de l'intervalle d'intégration :

$$h = \frac{x_2(v) - x_1(v)}{120}$$

Pour la correction, on a repris les idées qu'avait développées Eido dans sa thèse (page 34) : Il admettait que la branche de gauche devait rester inchangée et que seule la branche de droite devait être corrigée en faisant une approximation parabolique pour la fonction $\sqrt{G(v) - U}$.

Pour mener ce calcul, on a supposé la courbe corrigée jusqu'au niveau $v - 1$, la correction ne portant qu'entre les niveaux $v-1$ et v .



Considérons la figure ci-dessus, entre les niveaux $v-1$ et v on admet que la courbe $\sqrt{G(v) - U}$ est un arc de parabole d'équation :

$$x = a_1 y^2 + b_1$$

On corrige x_2 de Δx et l'arc BC a pour équation :

$$x = a_2 y^2 + b_2.$$

La différence $A - S$ représente l'aire ABC.

$$A - S = \int_0^{\sqrt{G(v)-G(v-1)}} \Delta x \, dy = \int_0^{\sqrt{G(v)-G(v-1)}} (a_2 - a_1) y^2 \, dy + (b_2 - b_1) dy$$

$$A - S = (a_2 - a_1) \frac{[\sqrt{G(v)-G(v-1)}]^3}{3} + (b_2 - b_1) \sqrt{G(v)-G(v-1)}$$

$$b_2 - b_1 = \Delta x$$

$$\text{quand : } y = \sqrt{G(v)-G(v-1)} \quad : \quad x = 0 = a_1 y^2 + b_1$$

$$x + \Delta x = 0 = a_2 y^2 + b_2$$

$$a_2 - a_1 = \frac{-\Delta x}{G(v)-G(v-1)}$$

$$A - S = \frac{2}{3} \Delta x \sqrt{[G(v)-G(v-1)]}$$

ce qui donne :

$$\boxed{\Delta x = \frac{3}{2} \frac{(A-S)}{\sqrt{G(v)-G(v-1)}}}$$

Pour $v \leq 3$, si on applique cette correction à x_2 , les coefficients D et β de la fonction $U = D(1 - e^{-\beta x})^2$ valables entre $v-1$ et v doivent être modifiés. Pour simplifier le calcul, on a choisi de faire porter cette correction uniquement sur β qui prend une nouvelle valeur β' telle que :

$$\beta'(x_2 + \Delta x) = \beta x_2$$

Alors, $G(v) = D(1 - e^{-\beta' x_2(v)})^2$, mais $G(v-1) \neq D(1 - e^{-\beta' x_2(v-1)})^2$.

L'écart entre $G(v-1)$ et $D(1 - e^{-\beta' x_2(v-1)})^2$ reste faible tant que $v \leq 3$.

On calcule à nouveau $\int \sqrt{G(v) - U}$ et on refait une correction, ceci jusqu'à ce que Δx devienne inférieur à une limite qu'on s'est fixé être 10^{-4}Å .

Au dessus de $v = 3$, l'abscisse de gauche de la courbe se détermine par une formule de Morse, mais on fait des calculs en admettant qu'entre deux niveaux de vibration la courbe de potentiel est formée de petits segments de droite sur la branche de gauche comme sur celle de droite.

On n'a pas conservé dans les calculs l'approximation de Morse pour la branche de gauche de la courbe, car si l'on change les valeurs des coefficients D et β à chaque niveau, on se heurte à une difficulté qui provient de l'écart suivant :

$$D(v) \times [1 - e^{-\beta_v x_1(v-1)}]^2 \neq D(v-1) \times [1 - e^{-\beta_{v-1} x_1(v-1)}]^2$$

Cette différence qu'on a négligée aux bas niveaux peut devenir importante aux hauts niveaux si β_v et $D(v)$ s'écartent suffisamment de β_{v-1} et $D(v-1)$.

L'approximation linéaire simplifie beaucoup les calculs, car $\int \sqrt{G(v) - U}$ s'intègre alors algébriquement :

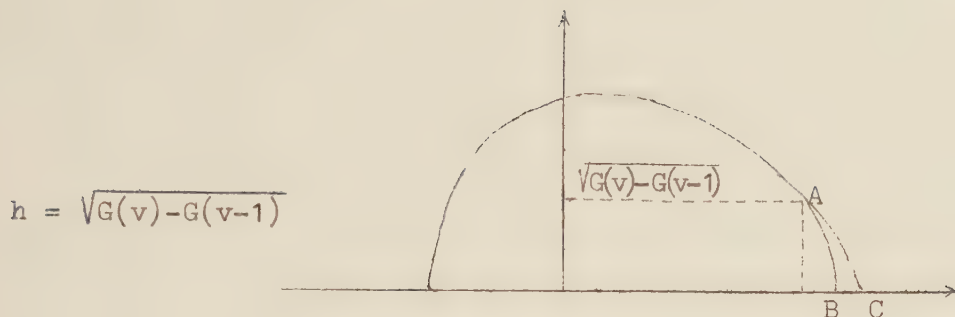
$$\int \sqrt{G(v) - ax - b} = -\frac{2}{3a} [G(v) - ax - b]^{3/2}$$

Pour un niveau v , S se met sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} S = \int \sqrt{G(v) - U} &= \int_{x_1(3)}^{x_1(2)} \sqrt{G(v) - D'(3)(1 - e^{-\beta_3 x})^2} + \int_{x_1(2)}^{x_1(1)} \sqrt{G(v) - D'(2)(1 - e^{-\beta_2 x})^2} \\ &+ \int_{x_1(1)}^{x_2(1)} \sqrt{G(v) - D(1)(1 - e^{-\beta_1 x})^2} + \int_{x_2(1)}^{x_2(2)} \sqrt{G(v) - D(2)(1 - e^{-\beta_2 x})^2} + \int_{x_2(2)}^{x_2(3)} \sqrt{G(v) - D(3)(1 - e^{-\beta_3 x})^2} \\ &+ \frac{2}{3} [G(v) - G(4)]^{3/2} \left[\frac{1}{G(5) - G(4)} \right] [x_2(5) - x_2(4) - x_1(5) + x_1(4)] \\ &+ \frac{2}{3} \sum_{j=5}^{j=v-1} [G(v) - G(j)]^{3/2} \left[\frac{x_2(j+1) - x_2(j) + x_1(j) - x_1(j+1)}{G(j+1) - G(j)} - \frac{x_1(j) - x_1(j-1) - x_2(j) + x_2(j-1)}{G(j) - G(j-1)} \right] \end{aligned}$$

Cette dernière expression dépend des quantités $x_2(v)$ et $x_1(v)$ seulement par leur différence, c'est-à-dire ne dépend que de la largeur de la courbe au niveau v .

L'approximation linéaire présente en outre l'avantage de simplifier la correction.



En effet, considérons la figure ci-dessus : dire qu'entre AB la courbe de potentiel est un segment de droite, c'est dire que $\sqrt{G(v) - ax - b}$ est un arc de parabole d'équation $x = a_1 y^2 + b_1$. Si on corrige x_2 de $\Delta x = BC$, l'équation de AC devient $x = a_2 y^2 + b_2$ et l'aire ABC s'exprime par :

$$\Delta S = \int_0^h [(a_2 - a_1)y^2 + (b_2 - b_1)] dy$$

$$\Delta S = (a_2 - a_1) \frac{h^3}{3} + (b_2 - b_1)h$$

$$\text{Or } a_2 - a_1 = - \frac{b_2 - b_1}{h^2} = - \frac{\Delta x}{h^2}$$

$$\text{et } \Delta S = \frac{2}{3} h \Delta x$$

$$\text{Comme } \Delta x = \frac{3}{2} \frac{(A - S)}{h} :$$

$$\Delta S = A - S$$

Une seule correction suffit donc pour vérifier que $\int \sqrt{G(v) - U} = 10^8 \sqrt{\frac{hN}{2\mu c}} (v + \frac{1}{2})$. Cette approximation linéaire est tout à fait compatible avec la précision des résultats expérimentaux.

A la fin du programme de la quantification de l'intégrale d'action, on a pour $v \leq 3$ les abscisses définitives de la courbe de potentiel ; un calcul des constantes de rotation permettra de vérifier qu'elles coïncident bien avec les valeurs expérimentales. Mais, au dessus de $v = 3$, on a fixé uniquement la largeur de la courbe de potentiel $x_2 - x_1$, les abscisses exactes $r_1 = r_e + x_1$ et $r_2 = r_e + x_2$ restent à déterminer.

La distance internucléaire d'équilibre : $r_e = \frac{4,1061 \times 10^{-8}}{\sqrt{\mu B_e}} \text{ cm}$

dépend de B_e . Or B_e ne reste pas constant quand v varie et r_e ne peut conserver tout au long de la courbe sa valeur des bas niveaux, c'est pourquoi une correction à partir du calcul des constantes de rotation faisant intervenir r_e est nécessaire.

CHAPITRE III

CALCUL DES CONSTANTES DE ROTATION

Les constantes de rotation sont calculées d'après l'expression :

$$B = \frac{hN}{8\pi^2 \mu c} \frac{\int \frac{1}{(r_e+x)^2 \sqrt{G(v)-U}}}{\int \frac{1}{\sqrt{G(v)-U}}}$$

Quand $v \leq 3$ un calcul des intégrales par la formule de Simpson donne des constantes de rotation égales aux valeurs expérimentales. Les fonctions $\frac{1}{(r_e+x)^2 \sqrt{G(v)-U}}$ et $\frac{1}{\sqrt{G(v)-U}}$ deviennent infinies aux bornes d'intégration. Pour le premier et le dernier pas de l'intégration numérique, on a utilisé une approximation linéaire dont Eido (thèse p.19) a montré qu'elle résolvait cette difficulté.

Quand $v > 3$, pour intégrer de $x_1(3)$ à $x_2(3)$, on utilise une formule de Simpson et au dessus les fonctions $\frac{1}{\sqrt{G(v)-U}}$ et $\frac{1}{(r_e+x)^2 \sqrt{G(v)-U}}$ s'intègrent algébriquement.

$\int \frac{1}{\sqrt{G(v)-U}}$ comme $\int \sqrt{G(v)-U}$ ne dépendra des abscisses $x_1(v)$ et $x_2(v)$ d'un niveau v que par leur différence. La largeur de la courbe de potentiel au niveau v ayant été fixée par la quantification de l'intégrale d'action, si une nouvelle correction s'impose, on doit la calculer à partir de :

$\int \frac{1}{(r_e+x)^2 \sqrt{G(v)-U}}$ et elle sera la même sur les deux branches de la courbe.

Pour la déterminer, on suppose toujours la courbe corrigée jusqu'au niveau $v-1$, la correction ne portant qu'entre les niveaux $v-1$ et v .

On l'obtiendra en différentiant l'expression algébrique de :

$\int \frac{1}{(r_e+x)^2 \sqrt{G(v)-U}}$ par rapport à $r_1(v)$ et $r_2(v)$, ce qui permettra d'en déduire $\Delta r_1 = \Delta r_2$.

- Calcul de : $\int \frac{1}{\sqrt{G(v)-U}}$:

$$\int \frac{1}{\sqrt{G(v)-ax-b}} = -\frac{2}{a} [G(v)-ax-b]^{1/2}$$

$$\begin{aligned} \int \frac{1}{\sqrt{G(v)-U}} &= \int_{x_1(3)}^{x_2(3)} \frac{1}{\sqrt{G(v)-U(\text{Morse})}} \\ &+ \sum_{j=5}^{v-1} 2[(G(v)-G(j-1))^{1/2} - (G(v)-G(j))^{1/2}] \left[\frac{x_2(j)-x_1(j) + x_1(j-1)-x_2(j-1)}{G(j)-G(j-1)} \right] \\ &+ \frac{2}{\sqrt{G(v)-G(v-1)}} [x_2(v)-x_1(v)-x_2(v-1)+x_1(v-1)] \end{aligned}$$

On remarque qu'en effet cette expression ne dépend que de la largeur de la courbe $x_2(v)-x_1(v)$, au niveau v .

- Calcul de $I = \int \frac{1}{(r_e+x)^2 \sqrt{G(v)-ax-b}}$

1°) Posons $y = \sqrt{G(v)-ax-b}$

$$y^2 = G(v)-ax-b \quad x = \frac{G(v)-b-y^2}{a}$$

$$dx = -\frac{2y}{a} dy$$

$$\text{et } I = -2 \int \frac{a dy}{(G+ar_e-b-y^2)^2}$$

On a deux possibilités suivant le signe de $G(v)+ar_e-b$.

2°) Si on intègre le long de la partie droite de la courbe de potentiel $G(v)+ar_e-b > 0$ et on pose : $G(v)+ar_e-b = h^2$.

$$I_1 = -2a \int \frac{dy}{(h^2-y^2)^2}$$

Considérons l'intégrale : $\int \frac{dy}{h^2 - y^2}$.

$$\begin{aligned} \int \frac{dy}{h^2 - y^2} &= \frac{y}{h^2 - y^2} - \int y \, d(h^2 - y^2)^{-1} = \frac{y}{h^2 - y^2} - 2 \int \frac{y^2 dy}{(h^2 - y^2)^2} \\ &= \frac{y}{h^2 - y^2} + \int \frac{2h^2 - 2y^2 - 2h^2}{(h^2 - y^2)^2} dy \\ &= \frac{y}{h^2 - y^2} + 2 \int \frac{dy}{h^2 - y^2} - 2 \int \frac{h^2 dy}{(h^2 - y^2)^2} \end{aligned}$$

$$\int \frac{dy}{(h^2 - y^2)^2} = \frac{1}{2h^2} \left(\frac{y}{h^2 - y^2} + \int \frac{dy}{h^2 - y^2} \right)$$

et $I_1 = - \frac{a}{h^2} \left(\frac{y}{h^2 - y^2} + \text{Log} \frac{h+y}{h-y} \right)$

Or, on a : $y = \sqrt{G(v) - G(j)}$

$$h^2 = a r_e + G(v) - b = a(j) r_2(j) + G(v) - G(j)$$

$$h^2 - y^2 = a(j) r_2(j)$$

Si $S_1 = \int_{x_2(3)}^{x_2(v)} \frac{dx}{(r_e + x)^2 \sqrt{G(v) - ax - b}}$, on a :

$$\begin{aligned} S_1 &= \sum_{j=4}^{v-1} \frac{1}{h^2} \left[\frac{\sqrt{G(v) - G(j-1)}}{r_2(j-1)} - \frac{\sqrt{G(v) - G(j)}}{r_2(j)} \right] + \frac{a(j)}{2h^3} \left[\text{Log} \frac{h+y(j-1)}{h-y(j-1)} - \text{Log} \frac{h+y(j)}{h-y(j)} \right] \\ &\quad + \frac{\sqrt{G(v) - G(v-1)}}{h^2 r_2(v-1)} + \frac{a(v)}{2h^3} \text{Log} \frac{h+y(v-1)}{h-y(v-1)} \end{aligned}$$

3°) Si l'on intègre le long de la partie gauche de la courbe de potentiel, la quantité $G(v) + a' r_e - b'$ est négative et on pose $h'^2 = b' - a' r_e - G(v)$

$$I_2 = - 2a' \int \frac{dy}{(h'^2 + y^2)^2}$$

$$\int \frac{dy}{h'^2 + y^2} = \frac{y}{h'^2 + y^2} - \int y d(h'^2 + y^2)^{-1} = \frac{y}{h'^2 + y^2} + \int \frac{2y^2 dy}{(h'^2 + y^2)^2}$$

$$= \frac{y}{h'^2 + y^2} + 2 \int \frac{dy}{h'^2 + y^2} - 2h'^2 \int \frac{dy}{(h'^2 + y^2)^2}$$

$$I_2 = -\frac{a'}{h'^2} \left[\frac{y}{h'^2 + y^2} + \int \frac{dy}{(h'^2 + y^2)^2} \right]$$

$$I_2 = -\frac{a'}{h'^2} \left[\frac{y}{h'^2 + y^2} + \frac{1}{h'} \arctg \frac{y}{h'} \right]$$

Si : $S_2 = \int_{x_1(v)}^{x_1(3)} \frac{dx}{(r_e + x)^2 \sqrt{G(v) - ax - b}}$

$$h'^2(j) = G(j) - G(v) - a'(j)r_1(j)$$

$$h'^2(j) + y^2 = -a'(j)r_1(j)$$

Alors : $S_2 = \sum_{j=v-1}^4 \frac{1}{h'(j)^3} \left[\frac{\sqrt{G(v) - G(j)}}{r_1(j)} - \frac{\sqrt{G(v) - G(j-1)}}{r_1(j-1)} \right] + \frac{a'(j)}{h'(j)^3} \left[\arctg \frac{\sqrt{G(v) - G(j)}}{h'(j)} \right.$

$$\left. - \arctg \frac{\sqrt{G(v) - G(j-1)}}{h'(j)} \right] - \frac{\sqrt{G(v) - G(v-1)}}{h'^2 r_1(v-1)} - \frac{a'(v)}{h'^3} \arctg \left[\frac{\sqrt{G(v) - G(v-1)}}{h'} \right]$$

$$S = \int \frac{1}{(r_e + x)^2 \sqrt{G(v) - U}} = \int_{x_1(3)}^{x_2(3)} \frac{1}{(r_e + x)^2 \sqrt{G(v) - U(\text{Morse})}} + S_1 + S_2$$

Remarque : Il peut arriver qu'entre $r_1(v-1)$ et $r_1(v)$ on ait $G(v) + a'r_e - b' > 0$, car lorsqu'on fait des calculs pour un niveau v , la courbe a été corrigée jusqu'au niveau $v-1$, cette correction peut conduire à $r_1(v-1) < r_1(v)$, ce qui donne $a' > 0$. La quantité X_1 qui normalement se met sous la forme suivante :

$$X_1 = -\frac{\sqrt{G(v) - G(v-1)}}{h'^2 r_1(v-1)} - \frac{a'(v)}{h'^3} \arctg \frac{\sqrt{G(v) - G(v-1)}}{h'} \quad \text{devient :}$$

$$X_1 = -\frac{\sqrt{G(v) - G(v-1)}}{h'^2 r_1(v-1)} - \frac{a'(v)}{2h'^3} \text{Log} \frac{h+y_{v-1}}{h-y_{v-1}} .$$

On obtient la correction à faire en différentiant par rapport à $r_1(v)$ et $r_2(v)$ l'expression :

$$X = X_1 + X_2 = \frac{\sqrt{G(v) - G(v-1)}}{h^2 r_2(v-1)} + \frac{a(v)}{2h^3} \operatorname{Log} \frac{h+y}{h-y} - \frac{\sqrt{G(v) - G(v-1)}}{h'^2 r_1(v-1)} - \frac{a'(v)}{h^3} \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{G(v) - G(v-1)}}{h'}$$

$$\text{quand } j = v, \quad h^2 = a(v) r_2(v) \\ h'^2 = -a'(v) r_1(v)$$

$$Y_2 = \frac{\sqrt{G(v) - G(v-1)}}{h^2 r_2(v-1)} = \frac{1}{\sqrt{G(v) - G(v-1)}} \frac{r_2(v) - r_2(v-1)}{r_2(v) r_2(v-1)}$$

$$dY_2 = \frac{1}{y} \frac{dr_2}{r_2(v)^2}$$

$$Y_1 = \frac{-1}{\sqrt{G(v) - G(v-1)}} \left(\frac{1}{r_1(v-1)} - \frac{1}{r_1(v)} \right)$$

$$dY_1 = -\frac{1}{y} \frac{dr_1(v)}{r_1(v)^2}$$

$$Y_3 = \frac{a(v)}{2h^3} \operatorname{Log} \frac{y+h}{y-h}, \text{ soit : } Y_3 = \frac{\sqrt{r_2(v) - r_2(v-1)}}{2y r_2(v)^{3/2}} \operatorname{Log} \frac{h+y}{h-y}$$

$$dY_3 = d \left[\frac{\sqrt{r_2(v) - r_2(v-1)}}{2y r_2(v)^{3/2}} \right] \operatorname{Log} \frac{h+y}{h-y} + \frac{\sqrt{r_2(v) - r_2(v-1)}}{2y r_2(v)^{3/2}} d \left(\operatorname{Log} \frac{h+y}{h-y} \right)$$

$$d \left(\operatorname{Log} \frac{h+y}{h-y} \right) = -\frac{2y \, dh}{h^2 - y^2}$$

$$\text{Or : } a = \frac{y^2}{r_2(v) - r_2(v-1)} \quad \frac{da}{a} = -\frac{dr_2}{r_2(v) - r_2(v-1)}$$

$$h = \sqrt{a(v) r_2(v)} \quad dh = \frac{a(v) dr_2 + r_2(v) da}{2 \sqrt{a(v) r_2(v)}}$$

$$= \frac{1}{2 \sqrt{a(v) r_2(v)}} \left(\frac{-a(v) r_2(v-1) dr_2}{r_2(v) - r_2(v-1)} \right)$$

$$\frac{\sqrt{r_2(v) - r_2(v-1)}}{2y r_2(v)^{3/2}} d \left(\operatorname{Log} \frac{h+y}{h-y} \right) = \frac{dr_2}{2y r_2(v)^2}$$

$$\text{De même : } d\left[\frac{\sqrt{r_2(v) - r_2(v-1)}}{2y r_2(v)^{3/2}}\right] \text{Log} \frac{h+y}{h-y} = \frac{\left(3 \frac{r_2(v-1)}{r_2(v)} - 2\right)}{4y r_2(v)^2 \sqrt{1 - \frac{r_2(v-1)}{r_2(v)}}} \text{Log} \frac{h+y}{h-y}$$

$$dY_3 = \frac{dr_2}{2y r_2(v)^2} + \left(\frac{3 \frac{r_2(v-1)}{r_2(v)} - 2}{4y r_2(v)^2 \sqrt{1 - \frac{r_2(v-1)}{r_2(v)}}} \right) (\text{Log} \frac{h+y}{h-y}) dr_2$$

Posons $Y_4 = \frac{r_1(v-1) - r_1(v)}{r_1(v)^{3/2} y} \arctg \sqrt{\frac{r_1(v-1) - r_1(v)}{r_1(v)}}$. On doit différentier cette quantité par rapport à $r_1(v)$.

$$d\left(\frac{\sqrt{r_1(v-1) - r_1(v)}}{r_1(v)^{3/2} y}\right) = - \frac{\left(3 \frac{r_1(v-1)}{r_1(v)} - 2\right) dr_1}{2y r_1(v)^2 \sqrt{\frac{r_1(v-1)}{r_1(v)} - 1}}$$

$$d(\arctg \sqrt{\frac{r_1(v-1) - r_1(v)}{r_1(v)}}) = - \frac{dr_1(v)}{2y r_1(v)^2}$$

$$dX_1 = - \frac{3}{2} \frac{dr_1(v)}{y r_1(v)^2} - \left[\frac{\left(3 \frac{r_1(v-1)}{r_1(v)} - 2\right)}{2y r_1(v)^2 \sqrt{\frac{r_1(v-1)}{r_1(v)} - 1}} \arctg \frac{y}{h} \right] dr_1(v)$$

Or : $dr_1 = dr_2 = dr$

$$\frac{dB}{B} = \frac{dS}{S} = \frac{S' dr}{S} \quad \text{et} \quad dr = \frac{dB}{B} \frac{S}{S'}$$

$dB = B_{\text{calculée}} - B_{\text{expérimentale}}$, car augmenter r , c'est diminuer $B_{\text{calculée}}$.

$$\Delta r = \frac{B_{\text{calc.}} - B_{\text{exp.}}}{B} \frac{S'}{S}$$

Cette correction s'obtenant par différentiation, doit être petite, ainsi que la différence $B_{\text{calc.}} - B_{\text{exp.}}$. Il faut donc choisir convenablement β et D pour que la formule : $x_1 = - \frac{1}{\beta} \text{Log}(1 + \sqrt{\frac{G(v)}{D}})$ donne une valeur de x_1 assez proche de la valeur exacte.

CHAPITRE IV

Ce chapitre comprend trois ordinogrammes très détaillés. Ils sont formés chacun d'une grande boucle à laquelle est associé un indice $I = v + 1$, les calculs se déroulent pour un niveau v , à la fin de la boucle l'indice augmente de une unité, on passe alors au niveau suivant.

Le premier organigramme intitulé "calcul de l'intégrale d'action et des constantes de rotation jusqu'à $v=3$ " correspond à un programme dont on a montré la nécessité page (9).

Les données sont d'une part la masse MA , $UN = 10^8 \sqrt{\frac{hN}{2\mu c}}$ et $DEUX = \frac{10^{16} \cdot hN}{8\pi^2 \mu c}$ et d'autre part pour chaque niveau de vibration les quantités $\Delta G(v)$, α , B_e , la constante de rotation expérimentale qui sont représentées par les symboles T , A , BE , DO .

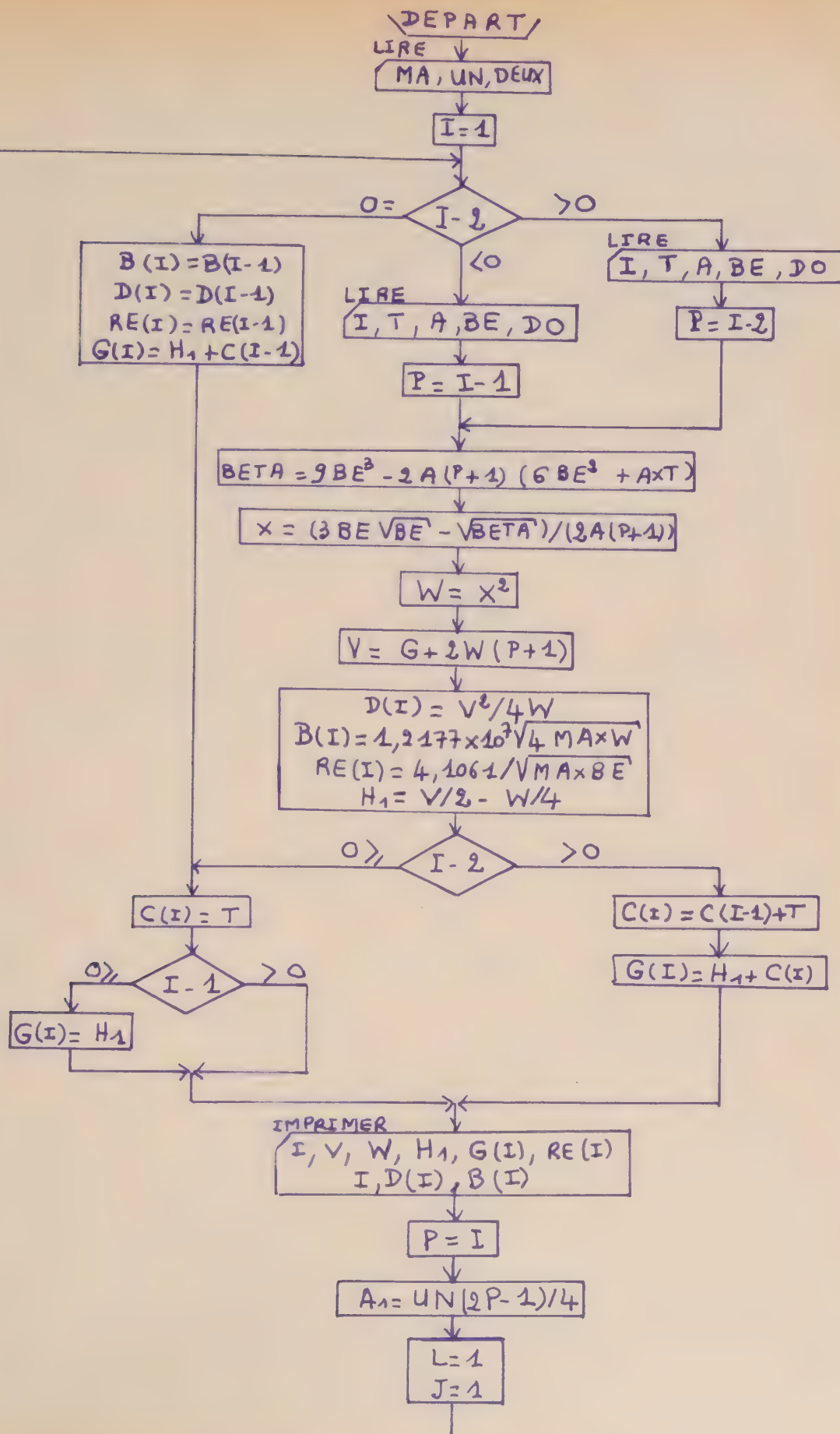
A partir de ces données la machine calcule D , β , r_e et $G(v)$, elle vérifie la quantification de l'intégrale d'action après une ou plusieurs corrections puis elle calcule la constante de rotation du niveau considéré. Si celle-ci est différente de la valeur expérimentale, ce qui arrive parfois pour les niveaux 2 et 3, il faut changer la valeur de α d'après les indications de la page (9) jusqu'à obtenir la coïncidence des constantes de rotation calculées et expérimentales.

Le second ordinogramme s'appelle "quantification de l'intégrale d'action". La machine commence par lire la quantité $UN = 10^8 \sqrt{\frac{hN}{2\mu c}}$ et un nombre N égal au nombre de niveaux de vibration de l'état considéré plus un ainsi que pour chaque niveau de vibration les quantités $B(v)$ et $G(v)$, $\beta(v)$, D , r_e calculées par un petit programme annexe.

Ensuite, elle vérifie la quantification de l'intégrale d'action, calcule une correction si celle-ci est nécessaire.

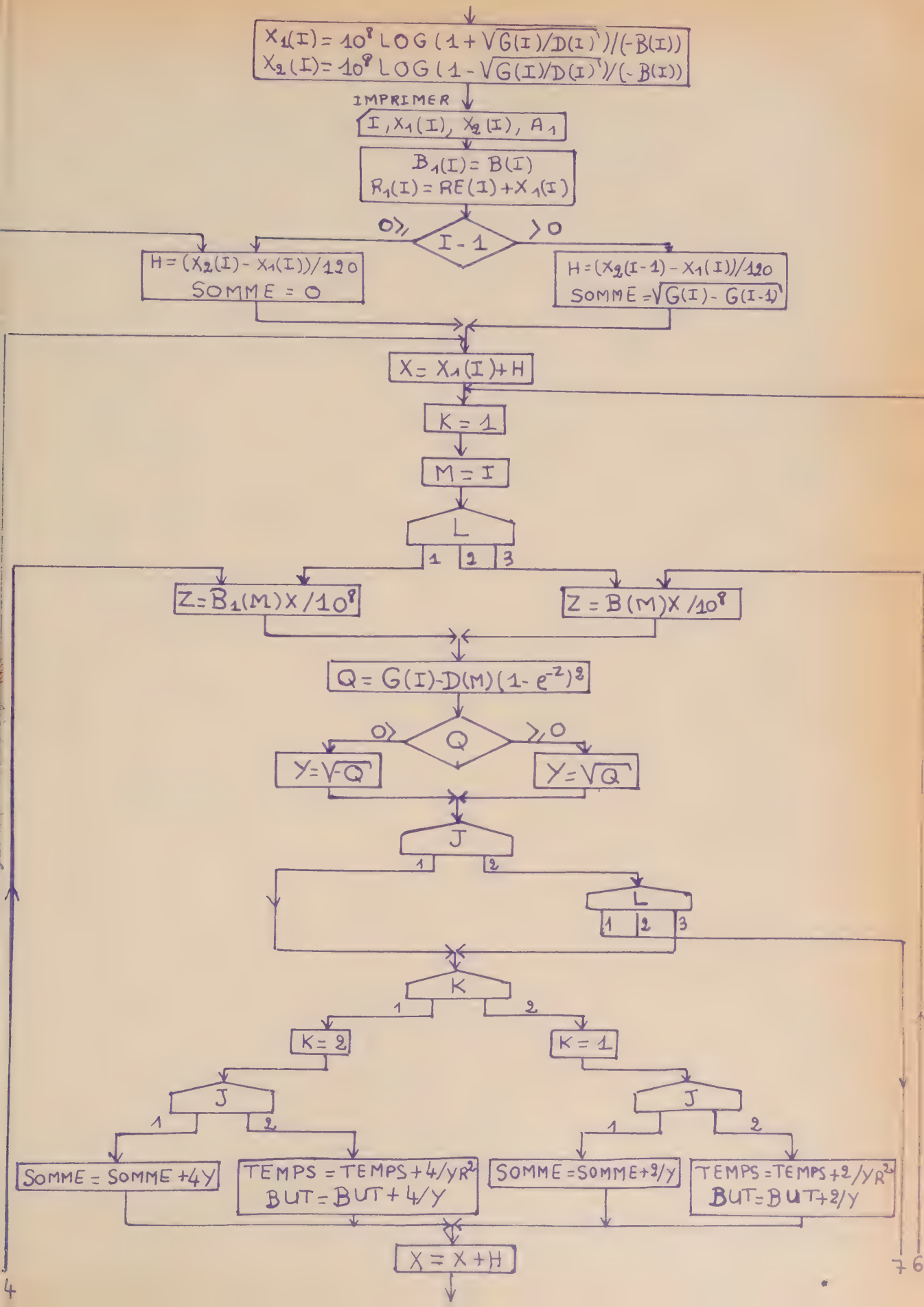
Les résultats sont perforés sur cartes et serviront de données pour le troisième programme au cours duquel sont calculées les constantes de rotation. A cet ensemble de cartes il faudra en ajouter une comprenant le nombre N et la quantité $DEUX = 10^{16} hN / 8\pi^2 \mu c$.

ROTATION JUSQU'A $V=3$

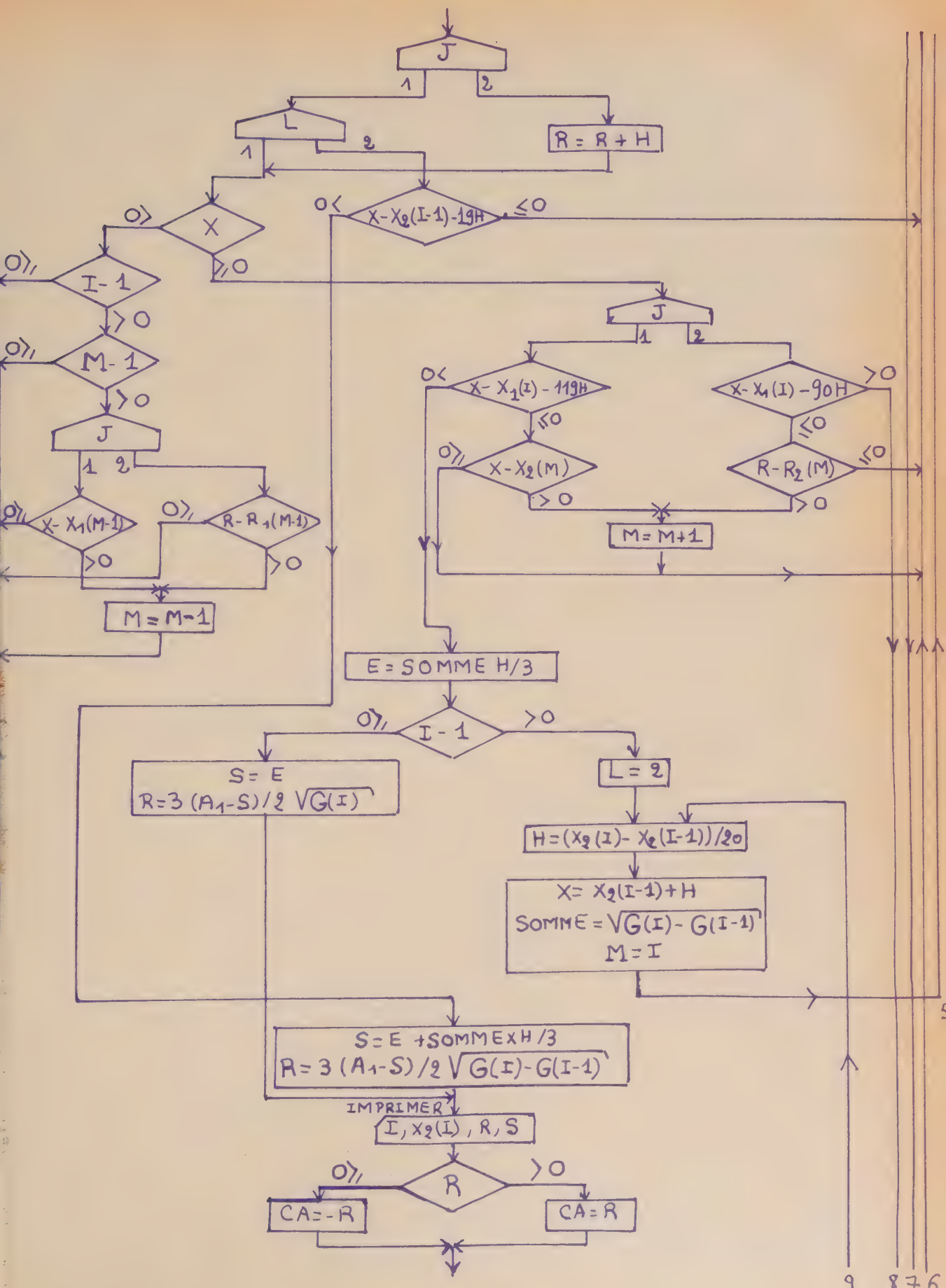




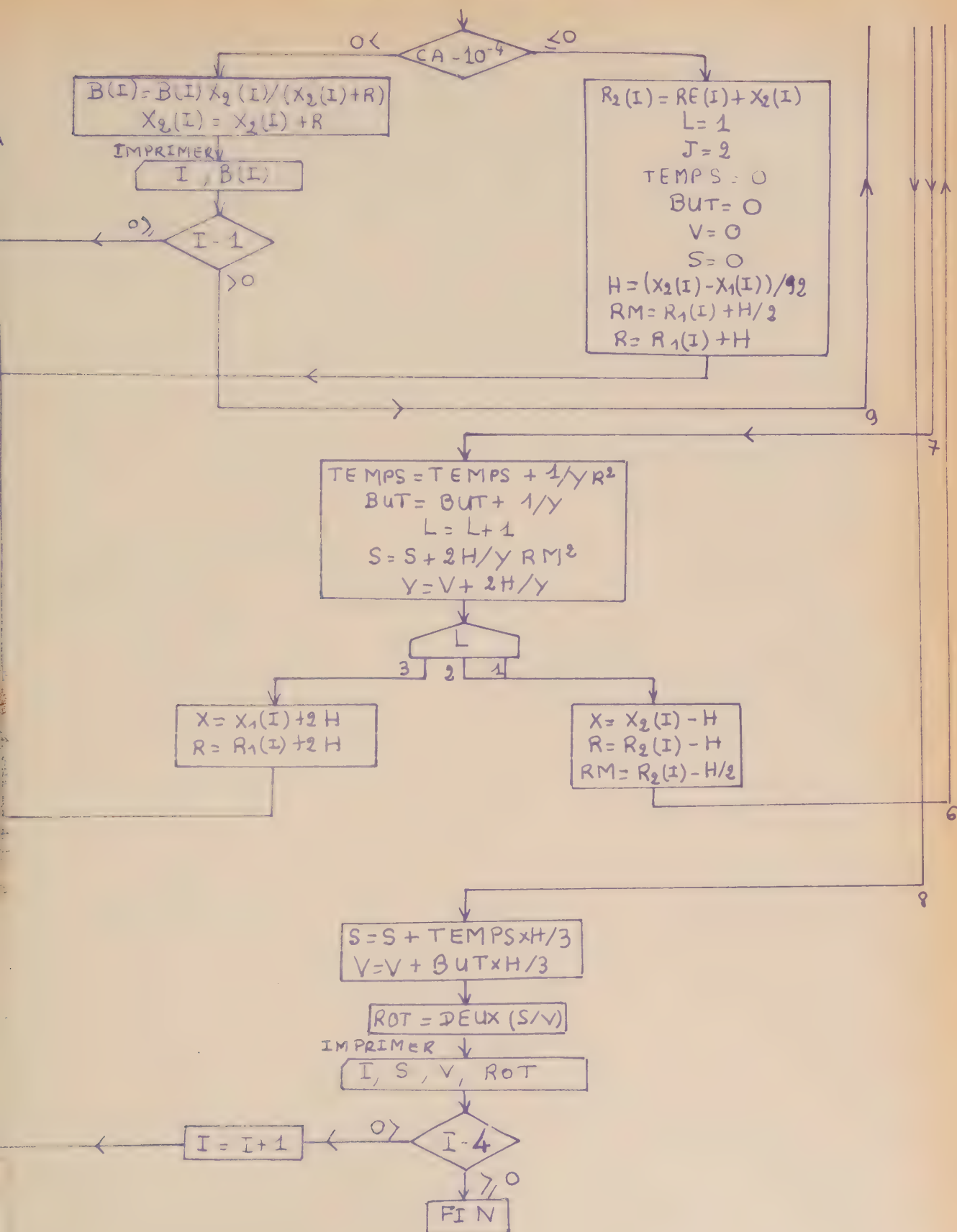
ALCUL DE L'INTEGRALE D'ACTION ET DES CONSTANTES DE ROTATION JUSQU'A V=3



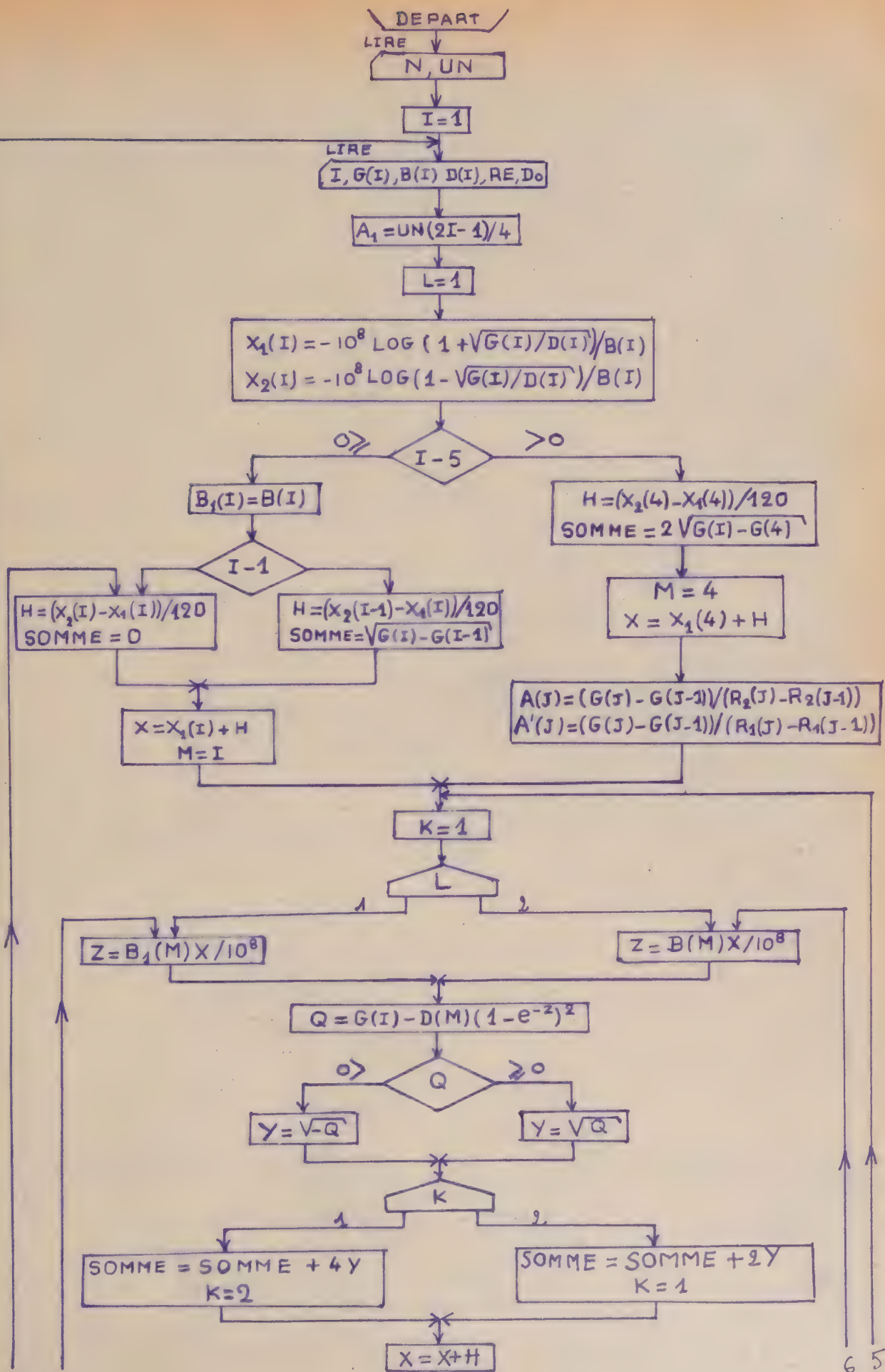
CALCUL DE L'INTEGRALE D'ACTION ET DES CONSTANTES DE
 ROTATION JUSQU'A $V=3$



CALCUL DE L'INTEGRALE D'ACTION ET DES CONSTANTES DE
ROTATION JUSQU'A $v=3$

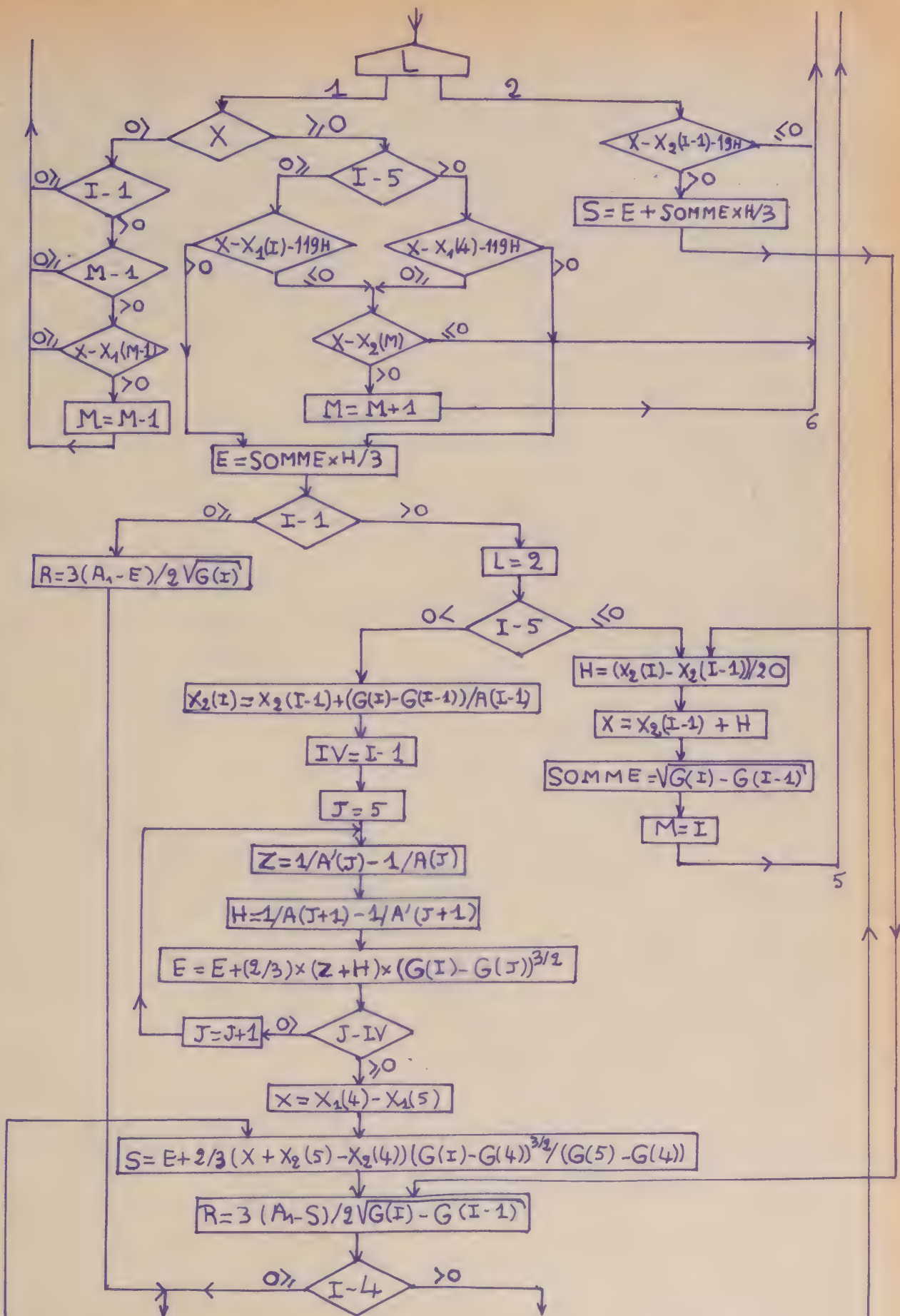




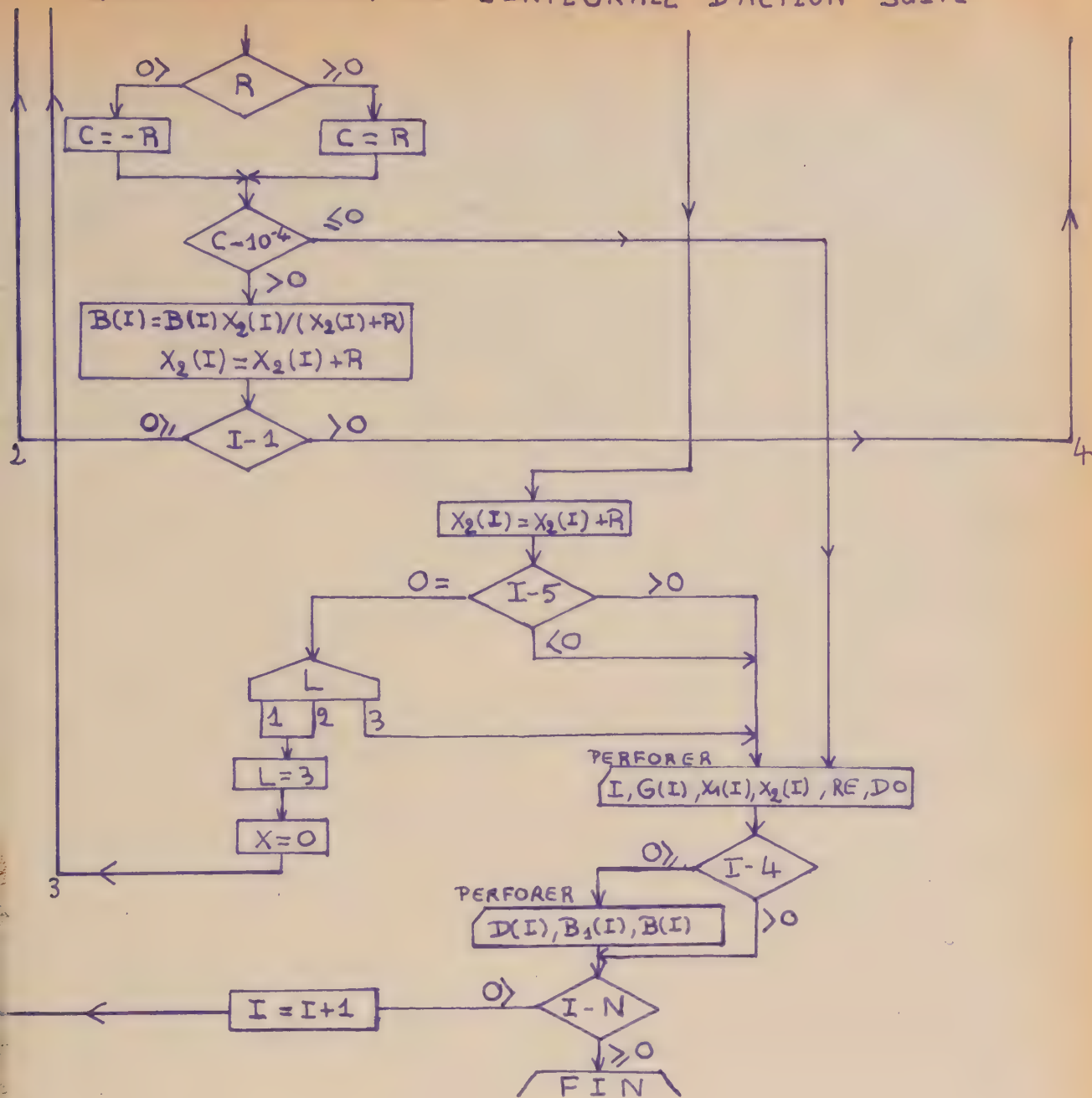




QUANTIFICATION DE L'INTEGRALE D'ACTION SUITE



QUANTIFICATION DE L'INTEGRALE D'ACTION SUITE





DEPART

LIRE

N, DEUX, DI

I = 1

L = 1

M = 1

K = 1

TEMPS = 0

BUT = 0

S = 0

V = 0

LIRE

I, G(I), X₁, X₂, RE(I), DO

0 >

I - 4

> 0

$R_1(I) = X_1 + RE(I)$

$R_2(I) = X_2 + RE(I)$

LIRE

D(I), B₁(I), B(I)

PERFORMER

I, G(I), R₁(I), R₂(I), DO

$H = (R_2(I) - R_1(I)) / 90$

$R = R_1(I) + H$

$RM = R_1(I) + H / 9$

M = I

$Z = B_1(M) (R - RE(I)) / 10^8$

$H = (R_2(4) - R_1(4)) / 90$

$R = R_1(4)$

$RI = X_1 + RE(I)$

$RO = X_2 + RE(I)$

PERFORMER

I, G(I), RI, RO, DO

M = 4

$Z = B_1(M) (R - RE(4)) / 10^8$

$Q = G(I) - D(M) (1 - e^{-Z})^2$

0 >

Q

> 0

$Y = \sqrt{-Q}$

$Y = \sqrt{Q}$

1

2

3

$TEMPS = TEMPS + 1 / Y R^2$

$BUT = BUT + 1 / Y$

$L = L + 1$

0 >

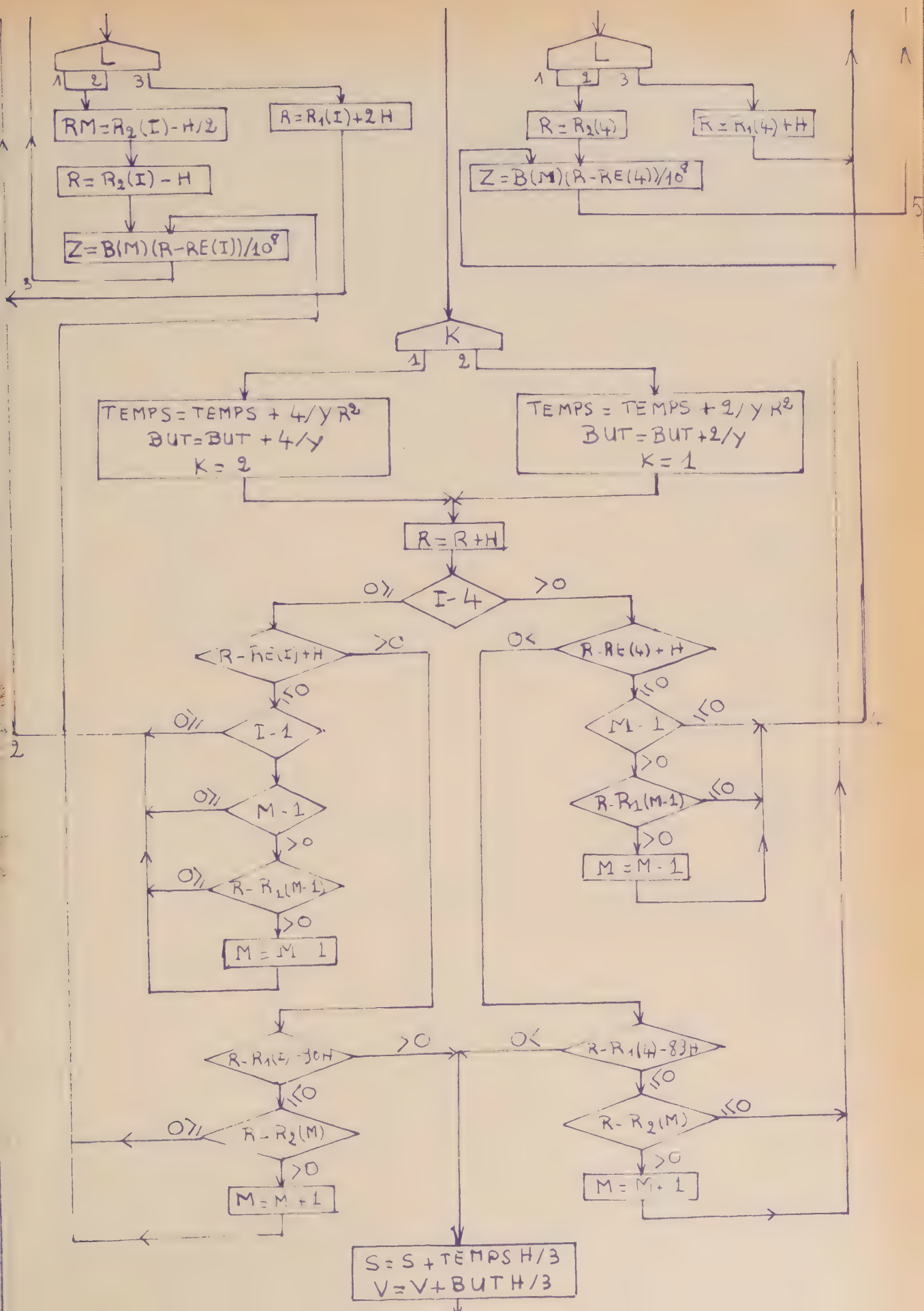
I - 4

> 0

$S = S + 2H / Y \times RM^2$

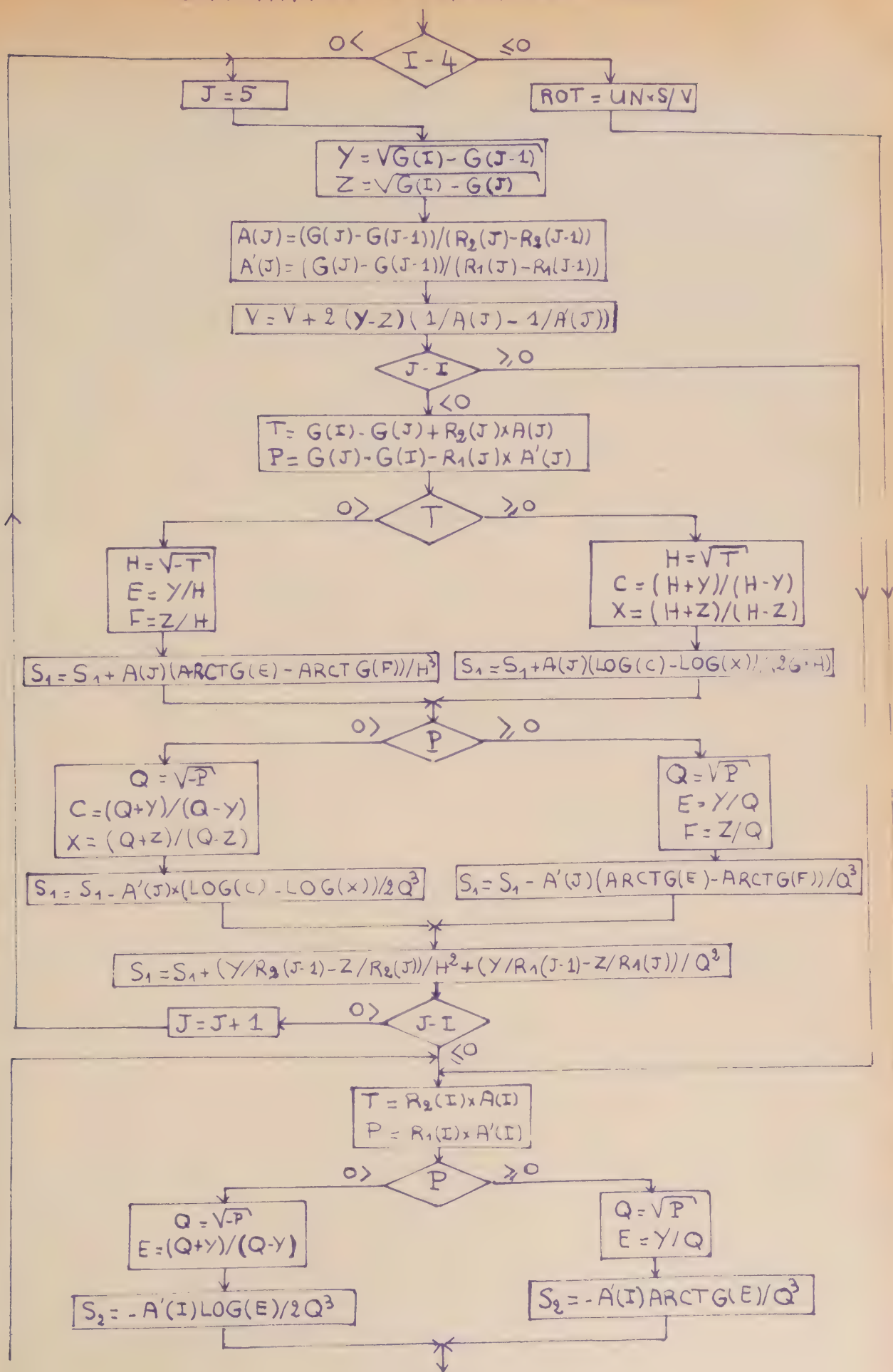
$Y = Y + 2H / Y$

CONSTANTES DE ROTATION SUITE

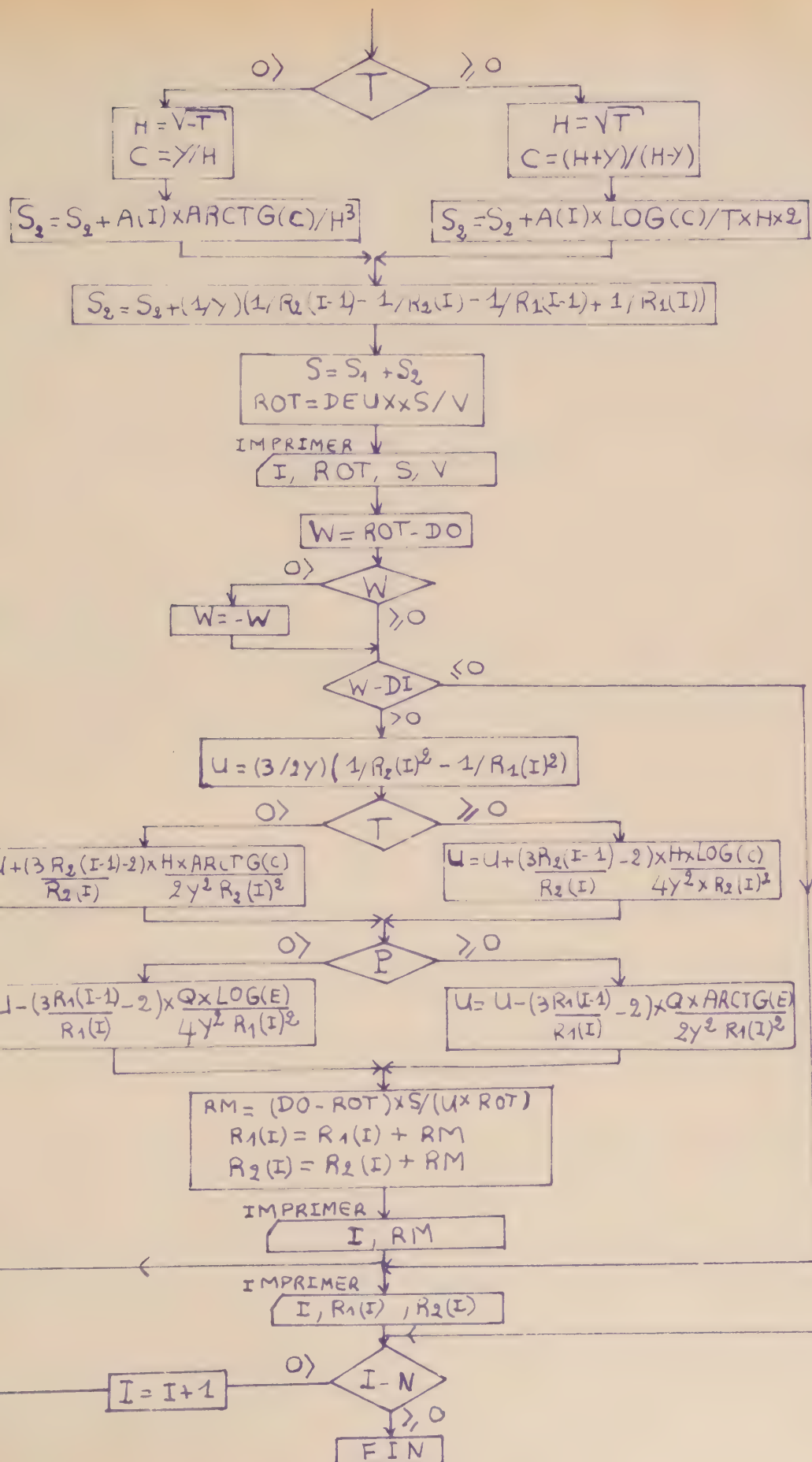




CONSTANTES DE ROTATION SUITE









C H A P I T R E V

COURBES DE POTENTIEL DE N_2^+

On a tracé les courbes de potentiel de N_2^+ car la méthode et le programme précédemment décrits ont été mis au point en utilisant les constantes spectroscopiques de $B^2\Sigma_u^+$. C'est le mieux connu et le plus perturbé des états électroniques de N_2^+ et on peut espérer qu'une méthode de calcul adaptée à $B^2\Sigma_u^+$ restera valable quand on changera d'état électronique.

Courbe de potentiel de $X^2\Sigma_g^+$ et $B^2\Sigma_u^+$

$X^2\Sigma_g^+$ est l'état fondamental de N_2^+ et $B^2\Sigma_u^+$ son deuxième état excité. Ils forment la transition $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ correspondant au premier système négatif de N_2^+ . DOUGLAS (9) a publié une étude très détaillée de ses structures de vibration et de rotation. Nous avons utilisé ses valeurs de $\Delta G(v)$ et $B(v)$ pour tracer les courbes de potentiel de ces deux états.

Pour $X^2\Sigma_g^+$, les figures (3) et (4) montrent que les quantités $\Delta G(v)$ et $B(v)$ varient presque linéairement en fonction de v . Sa courbe de potentiel est très régulière et très proche d'une courbe de Morse, voir figure (5) et tableau II. Il est maintenant admis que N_2^+ dans son état fondamental se dissocie en $N(^4S) + N^+(^3P)$ à 8,75 ev au-dessus de $v = 0$.



$\Delta G \text{ cm}^{-1}$

Figure 3

N_2^+

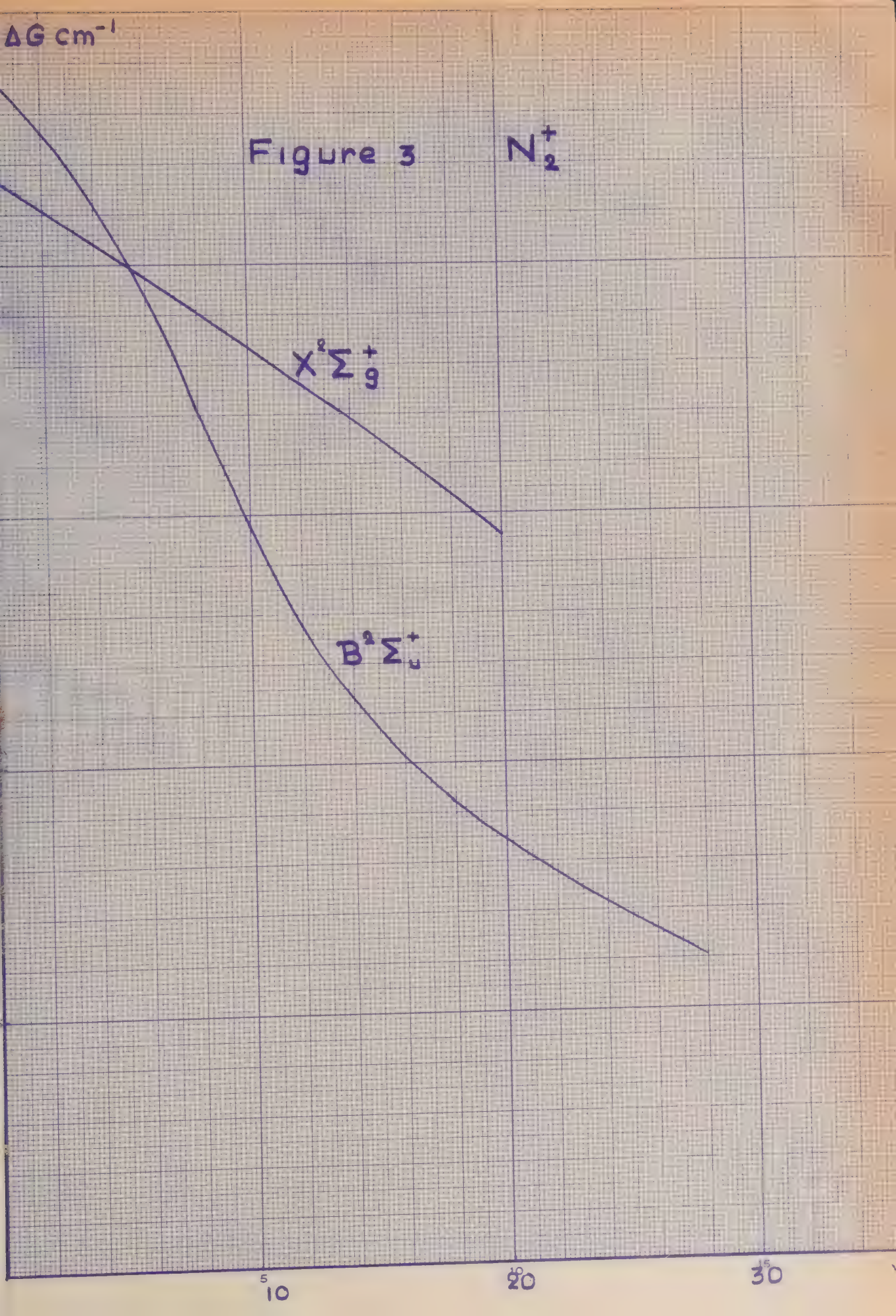
$X^2\Sigma_g^+$

$B^2\Sigma_u^+$

10

20

30



$B \text{ cm}^{-1}$

Figure 4 N_2^+

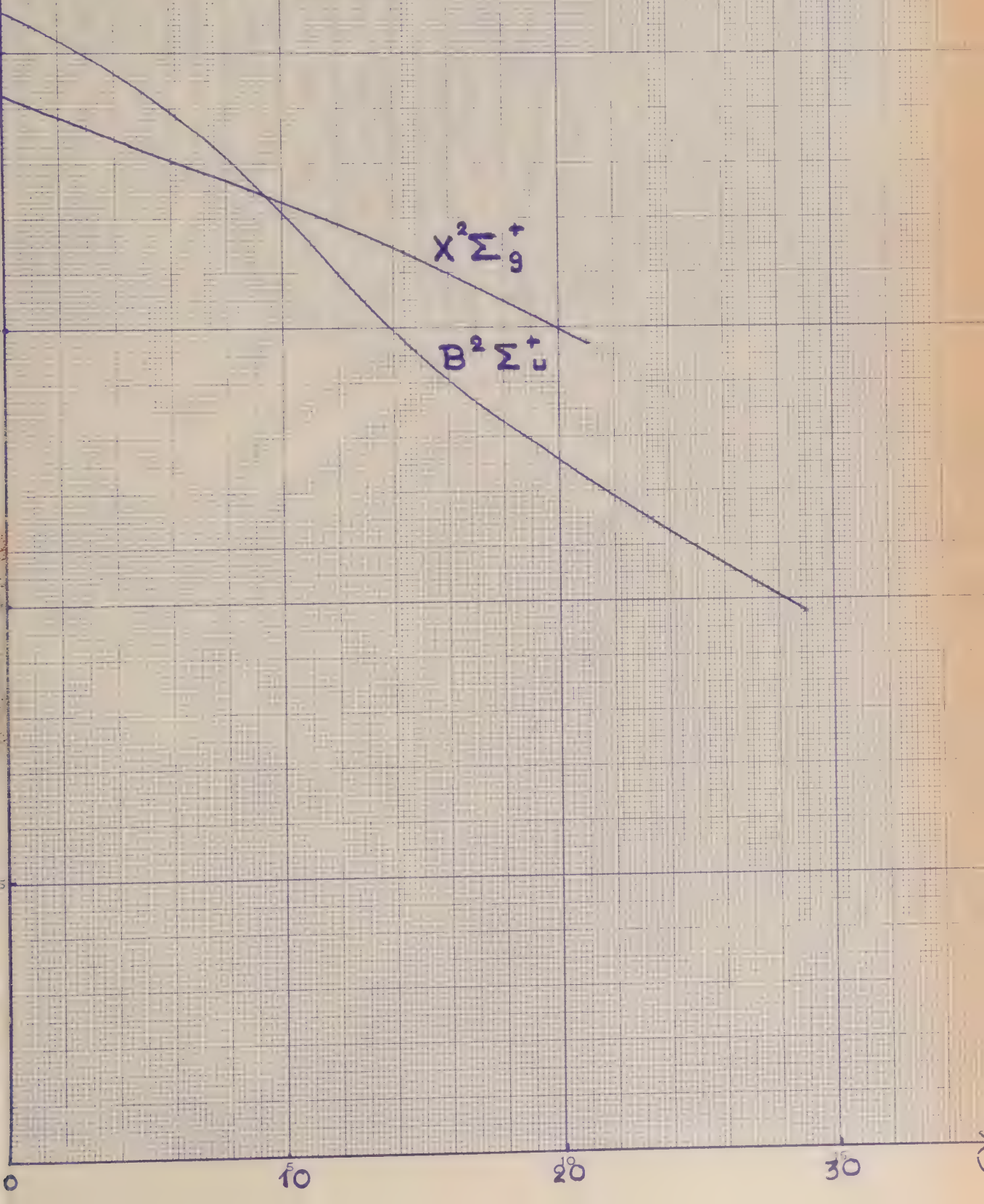




Figure 5 : courbes de potentiel de N_2^+

ΔT_{ev}

$N^+(^3P) + N(^4S)$

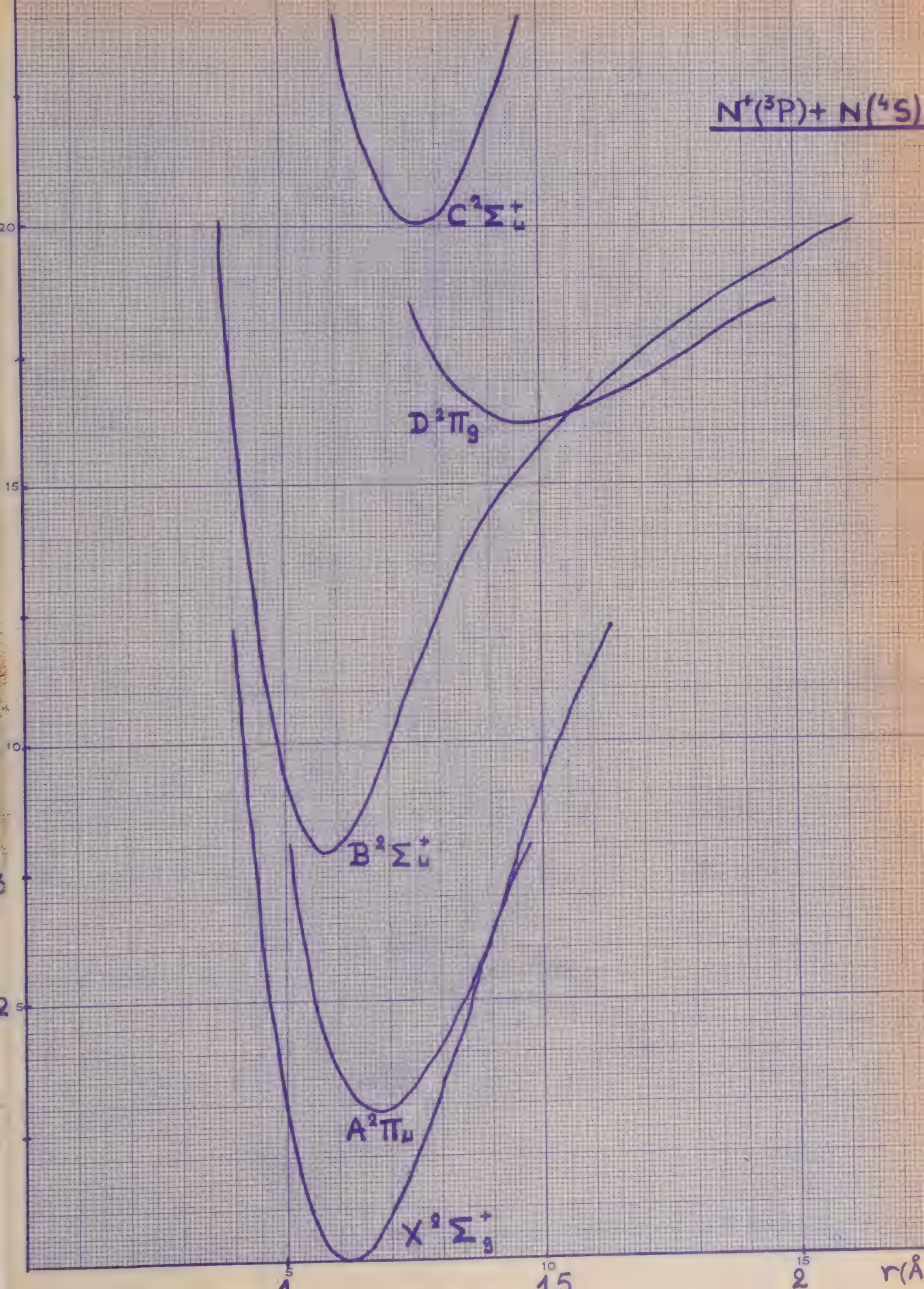




TABLEAU II

ETAT $X^2\Sigma_g^+$ de N_2^+

v	$\Delta G(v)cm^{-1}$ Douglas	$B(v)cm^{-1}$ Douglas	$B\ cm^{-1}$ calculée	$T(v)cm^{-1}$	$T(v)\ ev$	$r_{min}(\text{\AA})$	$r_{max}(\text{\AA})$
$-\frac{1}{2}$	0	0	0	0	0	1,116	1,116
0	2174,8	1,922	1,9225	1100,20	0,136	1,072	1,166
1	2142,2	1,902	1,902	3275,00	0,406	1,043	1,207
2	2109,4	1,882	1,882	5418,00	0,672	1,025	1,237
3	2076,4	1,862	1,862	7528,13	0,933	1,011	1,264
4	2043,0	1,842	1,842	9605,19	1,191	0,999	1,288
5	2009,2	1,822	1,821	11648,80	1,444	0,989	1,310
6	1975,7	1,802	1,802	13658,75	1,693	0,980	1,332
7	1939,9	1,782	1,782	15634,70	1,938	0,972	1,352
8	1907,0	1,762	1,762	17576,25	2,179	0,965	1,373
9	1872,1	1,742	1,742	19482,96	2,415	0,958	1,392
10	1836,8	1,722	1,722	21354,57	2,647	0,953	1,412
11	1801,1	1,702	1,702	23190,60	2,875	0,946	1,431
12	1764,8	1,682	1,682	24990,63	3,098	0,941	1,451
13	1728,1	1,662	1,662	26754,07	3,317	0,936	1,470
14	1691,1		1,642	28481,57	3,531	0,931	1,489
15	1653,5	1,62	1,622	30169,04	3,740	0,926	1,509
16	1615,4	1,593	1,593	31820,47	3,945	0,923	1,529
17	1576,8	1,572	1,572	33432,57	4,145	0,919	1,549
18	1537,3		1,547	35005,55	4,340	0,915	1,569
19	1497,7	1,522	1,522	36538,41	4,530	0,912	1,590
20	1458,2	1,500	1,500	38030,75	4,715	0,908	1,611
21		1,475	1,475	39481,81	4,895	0,905	1,633

Remarque : Dans les résultats de Douglas, il manque deux constantes de rotation B_v ; on les calcule en faisant une approximation linéaire entre B_{v-1} et B_{v+1} .

Les quantités B calculées du tableau II ont été obtenues à l'aide de la formule :

$$B = \frac{hN}{8\pi^2\mu c} \frac{\int \frac{dr}{r^2\sqrt{T-U}}}{\int \frac{dr}{\sqrt{T-U}}} .$$

On vérifie que les constantes de rotation ainsi calculées sont égales aux valeurs expérimentales données par Douglas.



Pour $B^2\Sigma_u^+$, on a pris les valeurs de $\Delta G(v)$ données par Douglas, ainsi que sa liste des constantes de rotation complétée par BRONS (10), JANIN et d'INCAN (11).

TABLEAU III

ETAT $B^2\Sigma_u^+$ de N_2^+

v	$\Delta G(v) \text{ cm}^{-1}$ Douglas	$B(v) \text{ cm}^{-1}$ Douglas	$B(v) \text{ cm}^{-1}$ calculée	$T(v) \text{ cm}^{-1}$	$T(v) \text{ ev}$	$r_{\min} (\text{\AA})$	$r_{\max} (\text{\AA})$	$r_{\min} (\text{\AA})$ Eido	$r_{\max} (\text{\AA})$ Eido
1	0	0	0	25461,5	3,153	1,074	1,074	1,075	1,075
2									
0	2371,5	2,073	2,073	26663,5	3,306	1,033	1,122	1,033	1,122
1	2318,8	2,049	2,049	29035,0	3,600	1,005	1,162	1,007	1,162
2	2260,4	2,025	2,025	31348,80	3,886	0,988	1,192	0,989	1,193
3	2196,4	2,002	2,002	33601,02	4,166	0,974	1,218	0,975	1,220
4	2122,8	1,968	1,968	35797,60	4,438	0,963	1,244	0,965	1,239
5	2041,0	1,926	1,926	37920,40	4,701	0,955	1,269	0,955	1,271
6	1951,1	1,896	1,896	39961,40	4,954	0,947	1,294	0,948	1,295
7	1838,2	1,852	1,852	41912,50	5,196	0,941	1,320	0,941	1,321
8	1726,9	1,810	1,810	43744,70	5,423	0,934	1,348	0,936	1,347
9	1596,7	1,765	1,765	45471,60	5,637	0,929	1,376	0,931	1,376
0	1479,9	1,710	1,710	47068,30	5,835	0,924	1,408	0,927	1,406
1	1371,4	1,653	1,653	48548,20	6,019	0,919	1,442	0,923	1,439
2	1276,3	1,595	1,595	49919,60	6,189	0,916	1,477	0,919	1,470
3	1196,3	1,545	1,545	51195,90	6,347	0,912	1,513	0,916	1,506
4	1126,6	1,494	1,494	52392,20	6,495	0,909	1,549	0,913	1,541
5	1067,1	1,452	1,452	53518,80	6,635	0,906	1,585	0,911	1,579
6	1015,5	1,404	1,404	54595,90	6,768	0,904	1,620	0,909	1,620
7	966	1,365	1,365	55611,40	6,894	0,901	1,658	0,906	1,658
8	922	1,325	1,325	56577,40	7,014	0,899	1,694	0,903	1,699
9	882	1,290	1,290	57499,40	7,129	0,897	1,731	0,901	1,735
0	845	1,255	1,255	58381,40	7,238	0,895	1,768	0,899	1,765
1	810	1,220	1,220	59226,40	7,343	0,893	1,805	0,898	1,798
2	775	1,188	1,188	60036,40	7,443	0,891	1,842	0,897	1,835
3	744		1,157	60811,40	7,539	0,8895	1,880	0,896	1,870
4	717,7		1,125	61555,40	7,631	0,888	1,918	0,894	1,913
5	690,3		1,094	62273,10	7,720	0,8865	1,956	0,893	1,951
6	661,8	1,063	1,063	62963,40	7,806	0,885	1,995	0,891	1,995
7	637,6	1,036	1,036	63625,20	7,888	0,884	2,035	0,890	2,029
8	607,4		1,006	64262,80	7,967	0,883	2,074	0,889	2,075
9		0,977	0,977	64870,20	8,042	0,881	2,117	0,888	2,100

Les constantes de rotation du tableau ci-dessus sont données par Douglas sauf B(9) donnée par Brons et B(17), B(18), B(19), B(20), B(21) déterminées par Janin et d'Incan.



Dans le tableau III, nous avons rassemblé nos résultats et ceux d'Eido qui coïncident à peu près jusqu'à $v = 11$. Au-dessus, la branche gauche de notre courbe est décalée vers la gauche par rapport à celle d'Eido et les branches droites coïncideraient sauf en deux régions entre $v = 11$ et $v = 15$, et entre $v = 21$ et $v = 25$, où la branche droite de notre courbe est déplacée vers la droite par rapport à celle d'Eido.

On remarque que les courbes de variation de $\Delta G(v)$ et $B(v)$ en fonction de v ne sont pas des droites, figures (3) et (4). Elles ont toutes deux même forme car elles présentent des changements de courbure qui sont presque identiques pour une même valeur de v . $B^2\Sigma_u^+$ est un état très perturbé. Sa structure de rotation serait perturbée par l'état $A^2\Pi_u$ et sa structure de vibration par $C^2\Sigma_u^+$. Ces perturbations se répercutent sur sa courbe de potentiel qui est très différente d'une courbe de Morse, figure (5). La branche de droite de cette courbe ne présente plus autour de $v = 9$ cette anomalie importante qu'avait indiquée Douglas et qui avait déjà disparu dans les résultats d'Eido (thèse p.14). Mais pour cette branche de courbe, nous avons étudié les coefficients angulaires des segments de droite joignant, à partir de $v = 3$, deux niveaux de vibration consécutifs : $a(v) = \frac{T(v)-T(v-1)}{r_2(v)-r_2(v-1)}$ et nous avons remarqué que la courbe des variations de $a(v)$ avec v , figure (6), sans avoir la régularité des courbes des $\Delta G(v)$ et $B(v)$, en a la même forme.

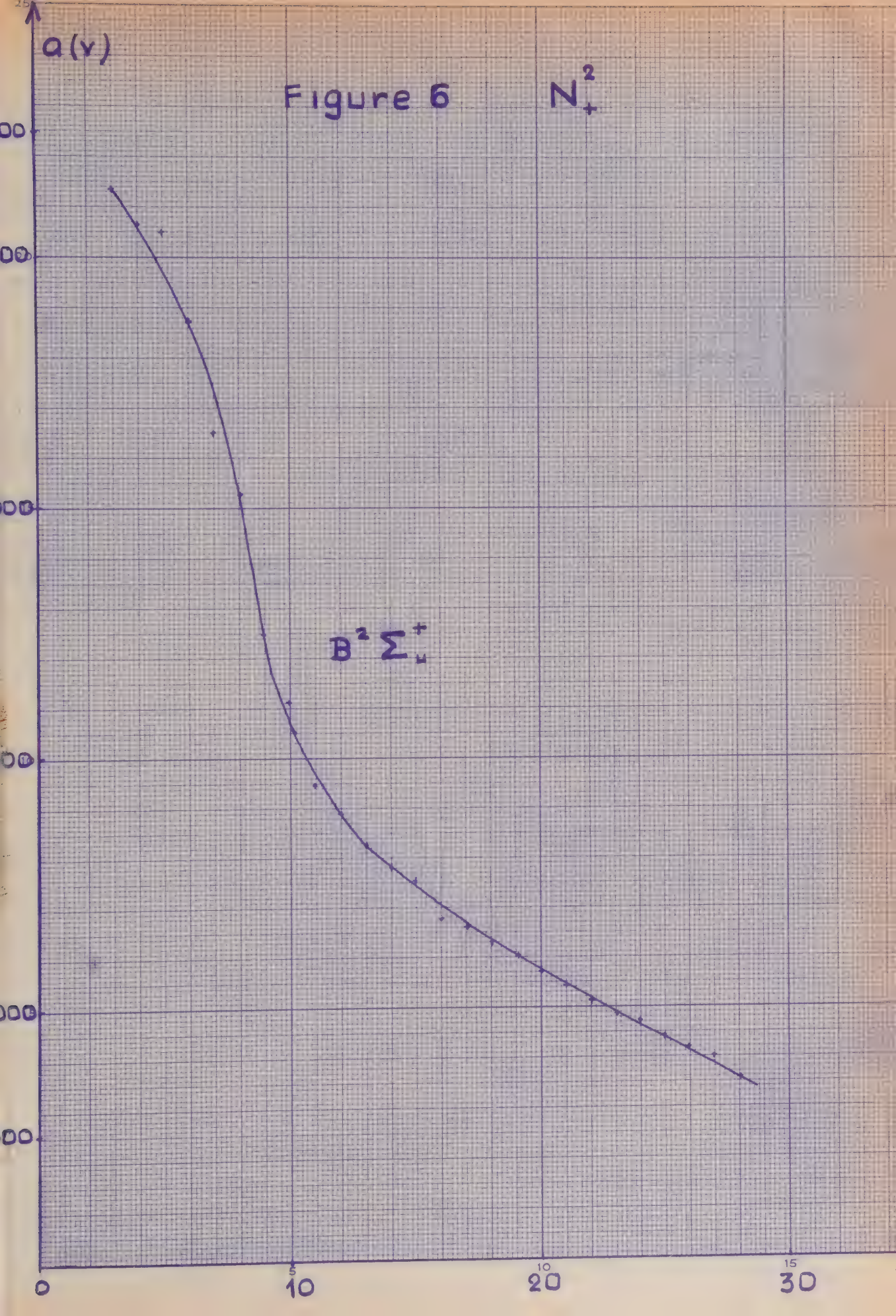
TABLEAU IV : ETAT $B^2\Sigma_u^+$ de N_2^+

v	$a(v)$	v	$a(v)$
3	85396	16	27094
4	82631	17	26401
5	82067	18	25095
6	75042	19	24006
7	65956	20	22807
8	61086	21	21727
9	49959	22	20368
10	44481	23	19563
11	38905	24	18972
12	35765	25	17750
13	33010	26	16649
14	31130	27	16101
15	30289	28	14215

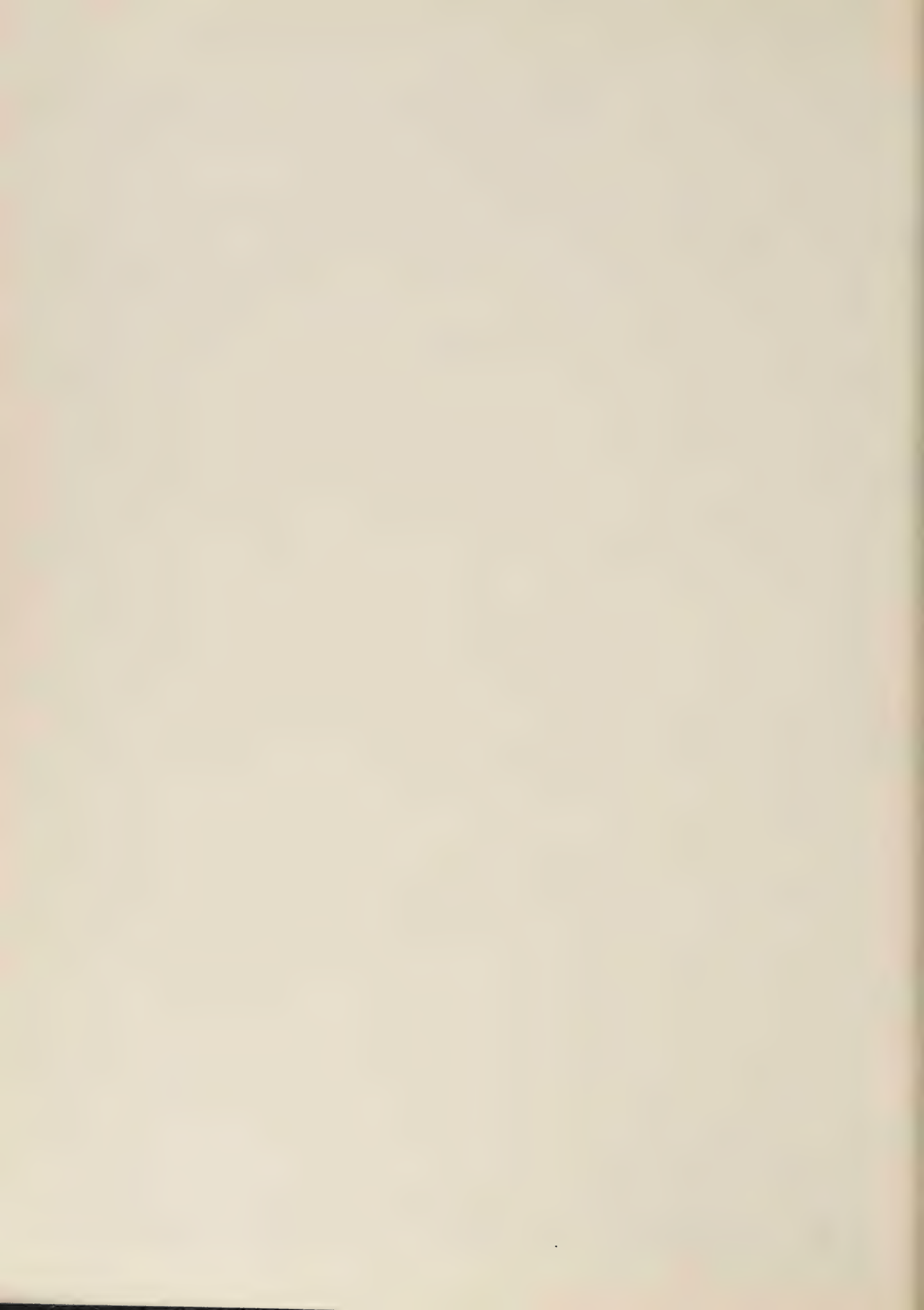


Figure 6

N_2^+



$B^2\Sigma_u^+$



L'état $B^2\Sigma_u^+$, comme le précédent, se dissocie en $N(^4S) + N^+(^3P)$, à 8,735 ev au-dessus du premier niveau de l'état fondamental.

Courbe de potentiel de $C^2\Sigma_u^+$

Cet état fait partie de la transition $C^2\Sigma_{u_0}^+ - X^2\Sigma_g^+$ du deuxième système négatif de N_2^+ qu'on observe entre 2060 et 1370 Å.

CAROLL (12) a fait une étude spectroscopique approfondie de ce système jusqu'à $v = 6$. Le tableau suivant redonne ses résultats :

TABLEAU V : ETAT $C^2\Sigma_u^+$ de N_2^+

v	$\Delta G(v) \text{ cm}^{-1}$	B cm^{-1}
0	2051,1	1,5098
1	2029,7	1,5096
2	2004,3	1,5035
3	1976,0	1,4970
4	1946,1	1,4898
5	1913,0	1,4804
6		1,4700

Les variations de $\Delta G(v)$ et $B(v)$ en fonction de v , voir figures (7) et (8) ne sont pas linéaires. Leurs représentations graphiques ont des courbures négatives tout à fait semblables : aux bas niveaux, les valeurs de $\Delta G(v)$ et $B(v)$ sont anormalement faibles.

Caroll explique ce phénomène par une interaction entre les états $B^2\Sigma_u^+$ et $C^2\Sigma_u^+$; leurs courbes de potentiel se repousseraient, donnant de faibles valeurs de $\Delta G(v)$ aux bas niveaux de $C^2\Sigma_u^+$, il en résulterait alors de faibles valeurs de $B(v)$.

Ces résultats expérimentaux conduisent à une courbe de potentiel qui s'éloigne d'une courbe de Morse dès les bas niveaux. Quand il est impossible de représenter, entre $v = 0$ et $v = 3$, les quantités $\Delta G(v)$ et surtout $B(v)$ par des lois linéaires, on a vu (page 8) qu'on devait alors adapter α jusqu'à obtenir par le calcul des constantes de rotation égales aux valeurs expérimentales. $C^2\Sigma_u^+$ est le premier état que nous rencontrons pour lequel



une telle correction a été nécessaire.

TABLEAU VI : ETAT $C^2\Sigma_u^+$ DE N_2^+

v	B cm^{-1} calculée	T(v) cm^{-1}	T(v) ev	$r_{\min}(\text{\AA})$	$r_{\max}(\text{\AA})$
$-\frac{1}{2}$	0	64622	8,012	1,263	1,263
0	1,5100	65649	8,139	1,215	1,312
1	1,5097	67700	8,393	1,182	1,350
2	1,5034	69728	8,644	1,159	1,376
3	1,4970	71726	8,892	1,142	1,401
4	1,4898	73694	9,132	1,127	1,423
5	1,4804	75631	9,376	1,115	1,445
6	1,4700	77533	9,612	1,104	1,465

L'état $C^2\Sigma_u^+$ se dissocie en $N(^4S) + N^+(^5S)$.

Courbe de potentiel de $A^2\Pi_u$

Cet état appartient à la transition $A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+$ du système de bandes découvert par MEINEL (13) dans le spectre de l'aurore.

D'Incan (thèse p.51 et 56) a indiqué des valeurs de $\Delta G(v)$ et $B(v)$ jusqu'à $v = 9$.

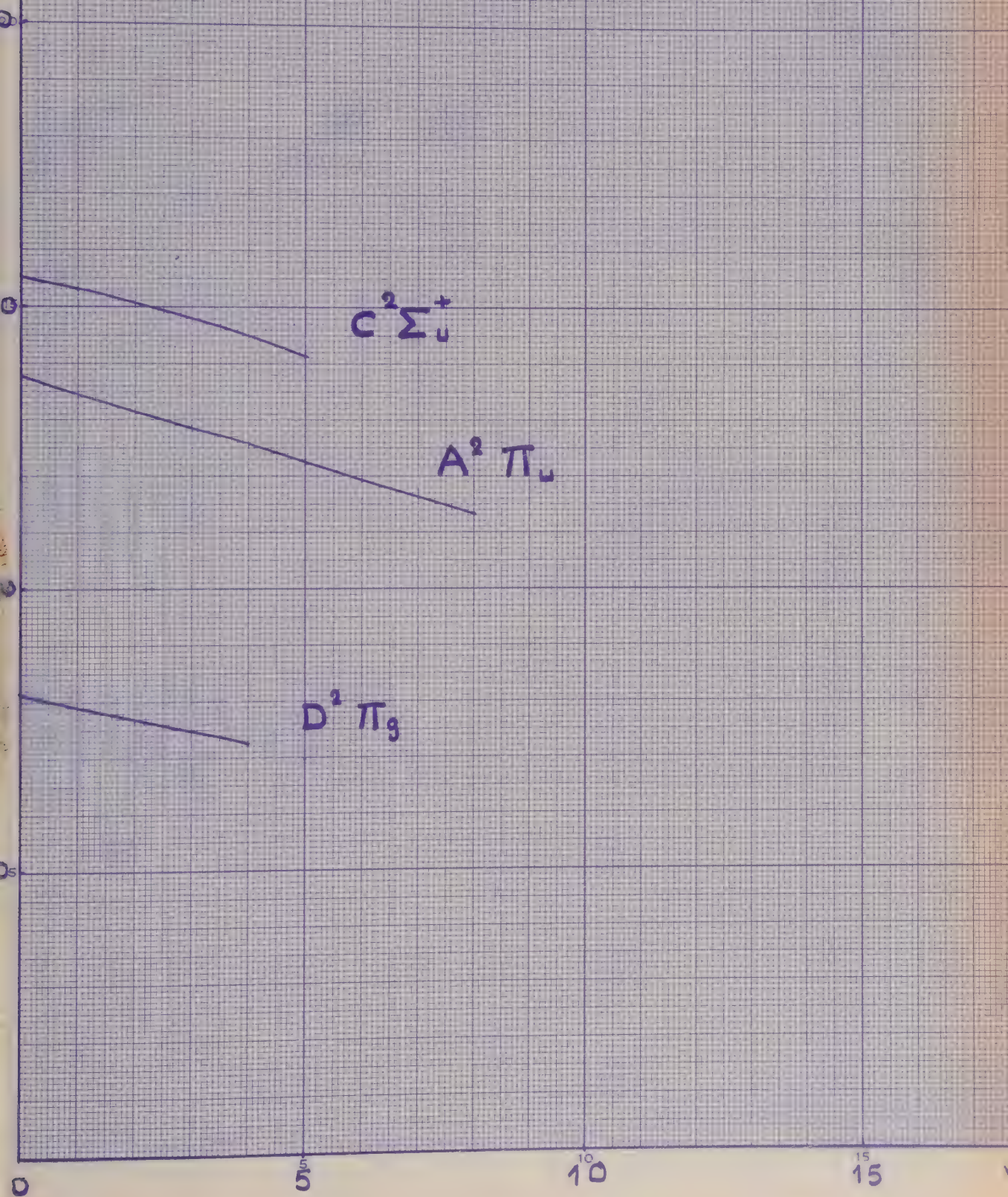
TABLEAU VII : ETAT $A^2\Pi_u$ DE N_2^+

v	$\Delta G(v) \text{ cm}^{-1}$	B cm^{-1}
0	1873,4	
1	1843,4	
2	1813,4	1,695
3	1783,4	1,678
4	1753,4	1,659
5	1723,4	1,638
6	1693,4	1,618
7	1663,4	1,600
8	1633,4	1,579
9		1,558

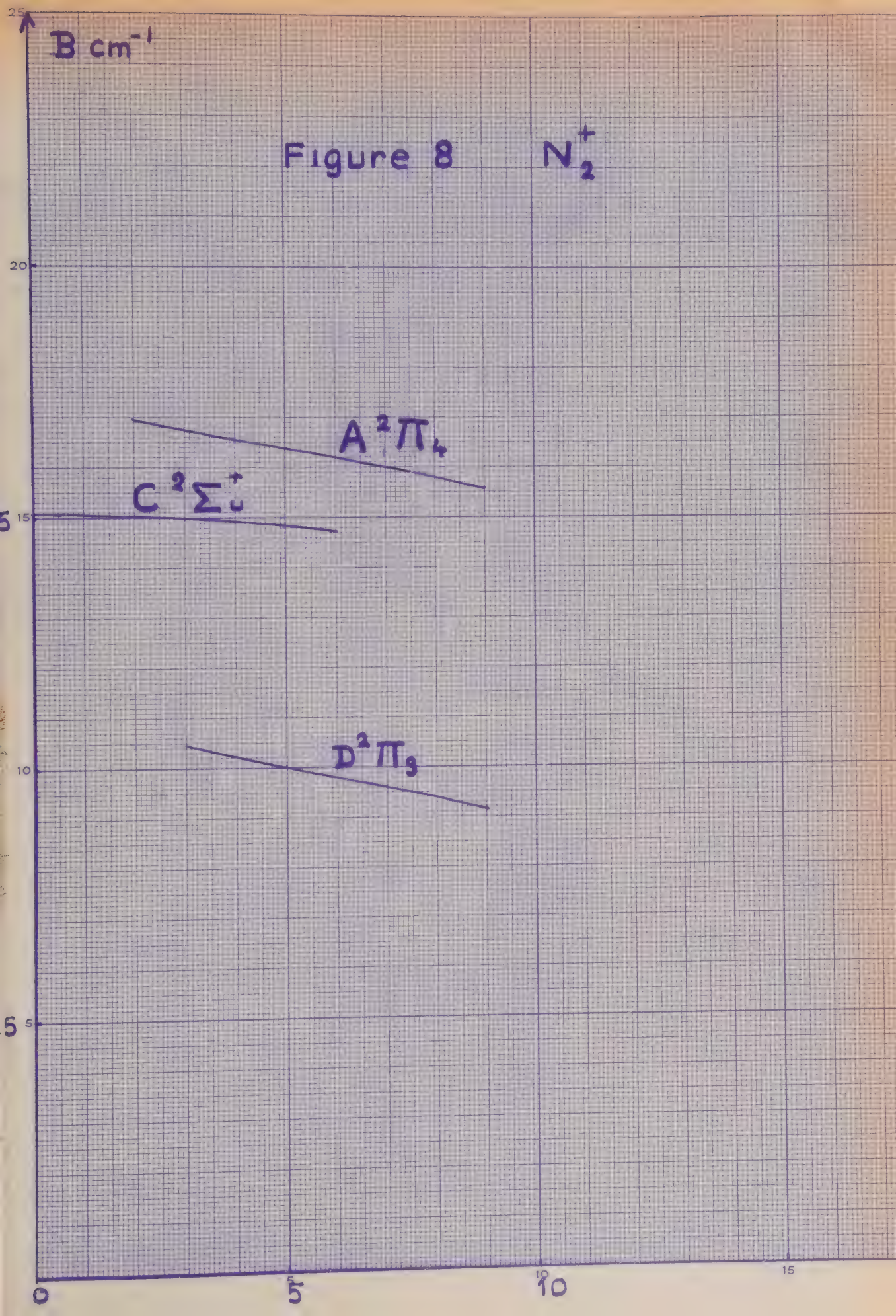


$\Delta G \text{ cm}^{-1}$

Figure 7 N_2^+









Pour $v = 0$ et 1 , les constantes de rotation ont été calculées d'après la formule $B_v = 1,116\text{cm}^{-1} - 0,021(v+1/2)$. Les variations en fonction de v des quantités $\Delta G(v)$ et $B(v)$ du tableau précédent sont linéaires et la courbe de potentiel de $A^2\Pi_u$ (tableau VIII) suit une loi de Morse.

TABLEAU VIII : ETAT $A^2\Pi_u$ DE N_2^+

v	$B \text{ cm}^{-1}$ calculée	$T(v) \text{ cm}^{-1}$	$T(v) \text{ ev}$	$r_{\min} (\text{\AA})$	$r_{\max} (\text{\AA})$
$-\frac{1}{2}$	0	9168,40	1,137	1,173	1,173
0	1,738	10117,53	1,254	1,126	1,227
1	1,718	11990,93	1,486	1,096	1,272
2	1,698	13835,98	1,715	1,076	1,305
3	1,677	15651,17	1,940	1,061	1,334
4	1,659	17436,34	2,162	1,049	1,360
5	1,638	19191,66	2,379	1,039	1,385
6	1,618	20917,09	2,593	1,029	1,409
7	1,600	22612,63	2,803	1,021	1,431
8	1,579	24278,30	3,010	1,014	1,453
9	1,558	25914,10	3,213	1,007	1,475

La courbe de potentiel de $A^2\Pi_u$, figure (5), coupe celle de $X^2\Sigma_g^+$ au voisinage de $r = 1,45\text{\AA}$. La molécule N_2^+ dans l'état $A^2\Pi_u$ se dissocie à 8,725 ev en $N(^4S) + N^+(^3P)$.

Courbe de potentiel de $D^2\Pi_g$

Cet état fait partie de la transition $D^2\Pi_g - A^2\Pi_u$ récemment découverte par Janin et d'Incan. L'étude spectroscopique de $D^2\Pi_g$ a été faite de $v = 3$ à $v = 9$. Pour $v = 0, 1, 2$ nous avons calculé $\Delta G(v)$ et $B(v)$ à partir des constantes spectroscopiques indiquées par d'Incan (thèse p. 51,55).

TABLEAU IX : ETAT $D^2\Pi_g$ DE N_2^+

v	3	4	5	6	7	8	9
$\Delta G(v) \text{ cm}^{-1}$	814,4	790,0	766,1	743,2	720,8	699,2	
$B \text{ cm}^{-1}$	1,043	1,023	1,003	0,983	0,961	0,938	0,916

Les variations de $B(v)$ et $\Delta G(v)$ en fonction de v sont presque linéaires et la courbe de potentiel de $D^2\pi_g$ est assez proche d'une courbe de Morse. Elle a été tracée par TANAKA (14), qui a employé la méthode Rydberg-Klein-Rees revue par Vanderslice, voir page (5).

Les résultats (tableau X) coïncident avec les nôtres (tableau X, figure 5) jusqu'à $v = 7$; pour les niveaux 8 et 9, nos valeurs sont très légèrement supérieures aux siennes de deux unités sur le dernier chiffre significatif.

TABLEAU X : ETAT $D^2\pi_g$ DE N_2^+

v	$T(v)$ ev	$r_{\min}(\text{\AA})$	$r_{\max}(\text{\AA})$	$r_{\min}(\text{\AA})$ Tanaka	$r_{\max}(\text{\AA})$ Tanaka
$-\frac{1}{2}$	6,484	1,471	1,471	1,471	1,471
0	6,541	1,404	1,550	1,404	1,550
1	6,652	1,362	1,618	1,362	1,617
2	6,759	1,336	1,670	1,335	1,670
3	6,863	1,316	1,717	1,316	1,716
4	6,964	1,300	1,760	1,300	1,759
5	7,062	1,287	1,801	1,286	1,801
6	7,157	1,275	1,841	1,275	1,841
7	7,250	1,266	1,881	1,265	1,880
8	7,340	1,258	1,921	1,256	1,919
9	7,427	1,251	1,960	1,248	1,958

La courbe de potentiel de $D^2\pi_g$ coupe pour $r \approx 1,560\text{\AA}$ entre les niveaux $v = 14$ et $v = 15$ de $B^2\Sigma_u^+$ la courbe de potentiel de ce dernier état ; mais il ne se produit pas de perturbation.

$N_2^+ (D^2\pi_g)$ se dissocie en $N(^4S) + N^+(^3P)$.

On trouve dans deux articles de Tanaka une représentation graphique de l'ensemble des courbes de potentiel de N_2^+ . Celles des états $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\pi_u$, $B^2\Sigma_u^+$, $C^2\Sigma_u^+$ ont été reproduites d'après une communication privée faite par GILMORE qui les a tracées en utilisant la méthode Rydberg, Klein, Rees revue par Vanderslice. Il aurait été intéressant de comparer ses résultats et les nôtres. Mais, s'il est immédiat de comparer deux tableaux de chiffres, il est difficile de le faire pour des graphiques ayant une échelle trop petite.

C'est en traçant les courbes de potentiel de OH que nous avons pu comparer de façon assez complète les résultats donnés par les deux méthodes.



C H A P I T R E VI

COURBES DE POTENTIEL DE OH

L'étude du spectre de OH a pris beaucoup d'importance ces dernières années, car on a trouvé des bandes de rotation vibration appartenant à la transition $X^2\Pi - X^2\Pi$ de OH dans le spectre infra-rouge du ciel nocturne. On observe aussi cette transition dans des spectres de flamme.

De nombreux auteurs parmi lesquels BENOIST (16), HERMAN FELENBOK et Mme HERMAN (17) ont aussi étudié le spectre de OH en faisant passer un courant de vapeur d'eau dans un tube à décharge. Ces différents travaux ont mis en évidence trois nouveaux systèmes de bandes de OH:

- un système dans le visible entre 5480 et 4126 Å dû à la transition $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$.

- deux systèmes dans l'ultraviolet : l'un est très bien étudié et correspond à la transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$, l'autre dont on ne connaît que quatre têtes de bandes est dû à la transition $C^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$.

Parmi les quatre états électroniques de OH actuellement connus, seuls l'état fondamental $X^2\Pi$ et le premier état excité $A^2\Sigma^+$ ont fait l'objet d'études spectroscopiques assez complètes pour permettre de tracer leur courbe de potentiel ; en effet, on n'a étudié que deux ou trois niveaux de vibration des états $B^2\Sigma^+$ et $C^2\Sigma^+$.

Vanderslice (18) a tracé ces courbes de potentiel par la méthode Rydberg Klein Rees (RKR). Nous comparerons ses résultats et les nôtres.

Courbe de potentiel de l'état $X^2\Pi$

On a cherché à conserver les données spectroscopiques utilisées par Vanderslice.

CHAMBERLAIN (19) calcule les différentes valeurs de l'énergie de vibration d'après la formule :

$$G(v) = 3737,90\left(v + \frac{1}{2}\right) - 84,965\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + 0,5398\left(v + \frac{1}{2}\right)^3 - 0,01674\left(v + \frac{1}{2}\right)^4 - 0,001637\left(v + \frac{1}{2}\right)^5.$$



$\Delta G \text{ cm}^{-1}$

Figure 9

OH

20

05

$A^2\Sigma^+$

$X^2\Pi$

00

05

5

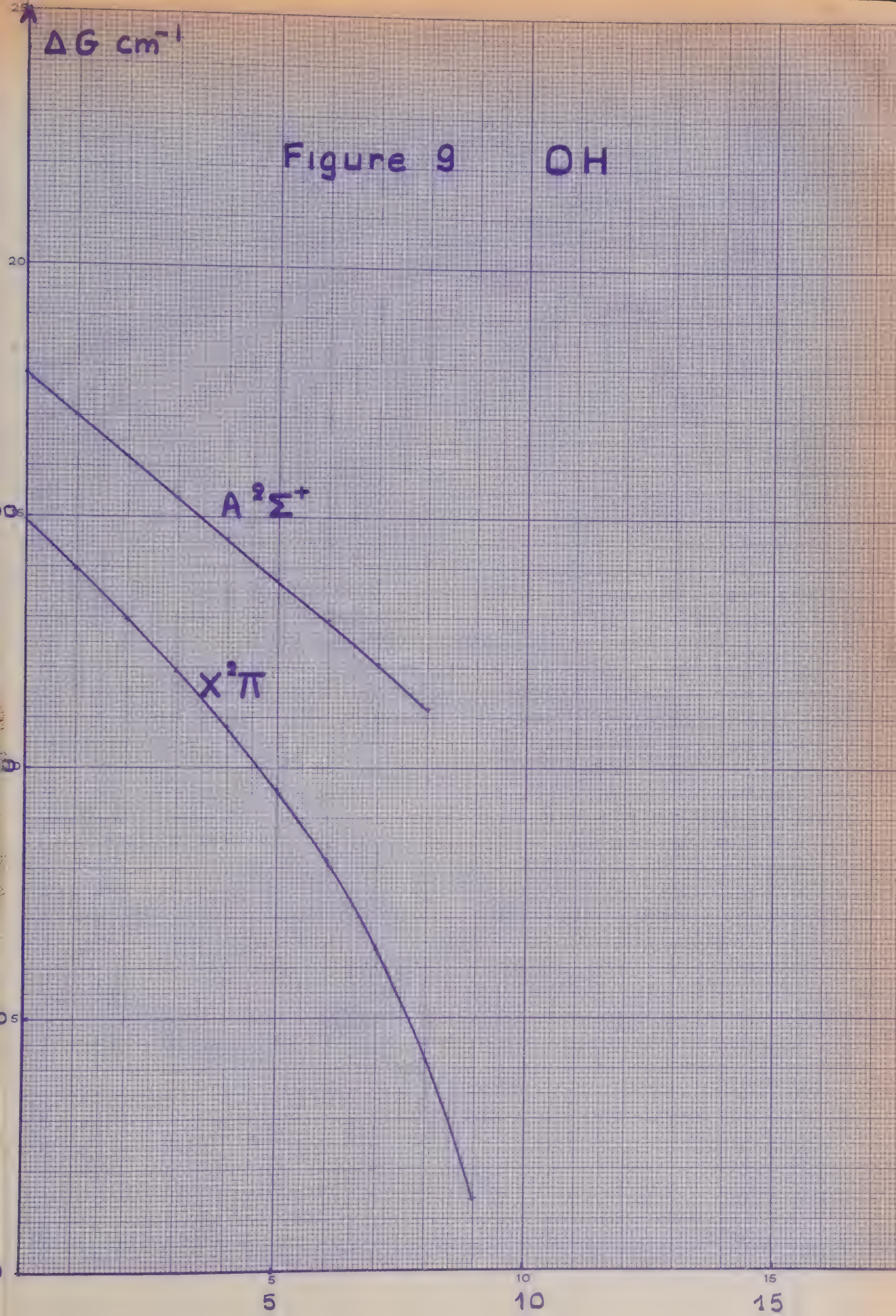
5

10

10

15

15





$B \text{ cm}^{-1}$

Figure 10

OH

20

15

10

5

0

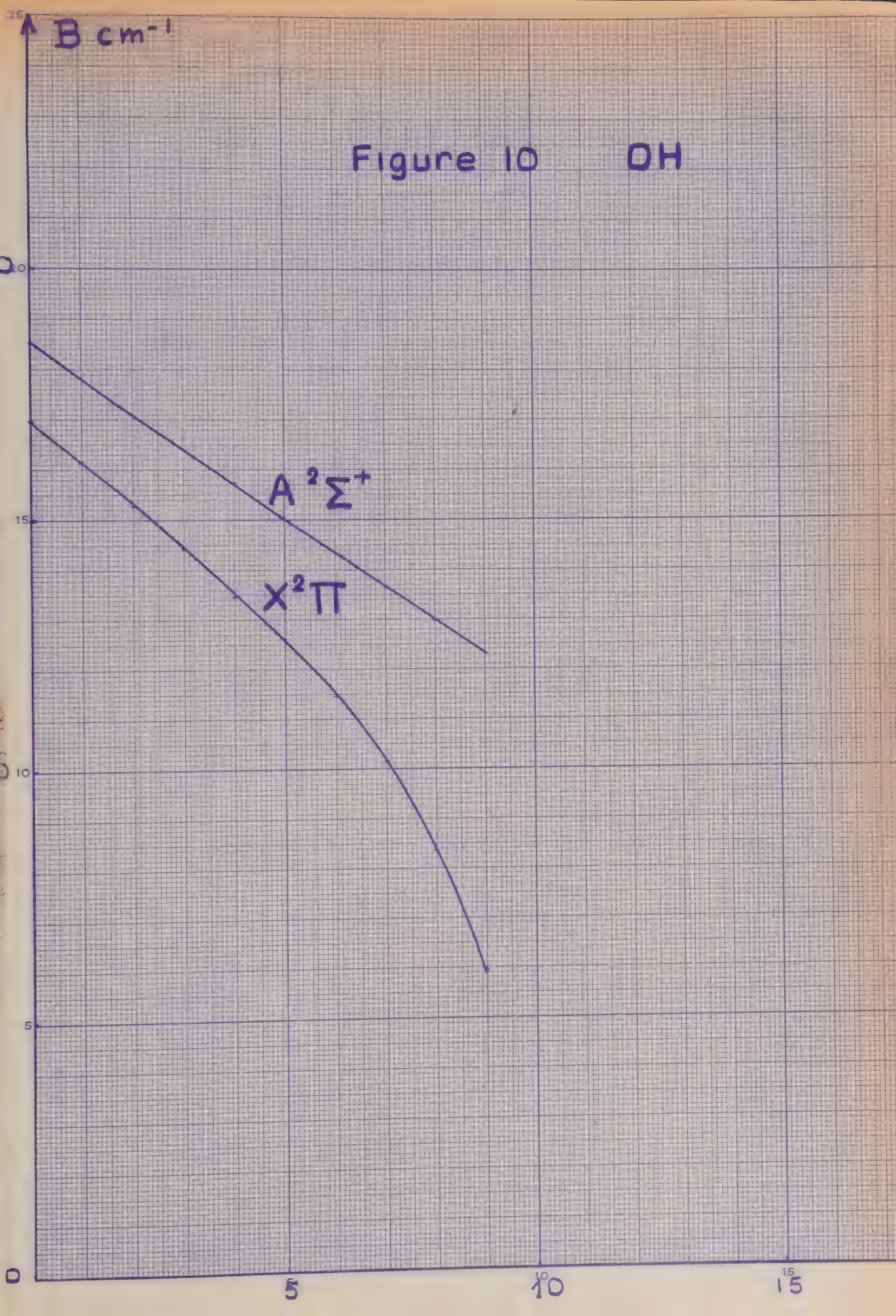
5

10

15

$A^2\Sigma^+$

$X^2\Pi$



HERMANN et HORNBECK (20) ont fait, à partir du spectre d'une flamme oxy-acétylénique, une étude de la structure de rotation jusqu'à $v=6$; ils ont extrapolé les valeurs des constantes de rotation pour $v=7,8$ et 9 . Ce sont ces résultats que nous avons utilisés bien que les valeurs de $B(7)$, $B(8)$ et $B(9)$ aient été depuis revues par WALLACE (21) à l'appui de ce que fournit l'étude du spectre du ciel nocturne.

v	$\Delta G(v) \text{ cm}^{-1}$	$B(v) \text{ cm}^{-1}$
0	3569,63	18,515
1	3403,94	17,807
2	3240,26	17,108
3	3077,71	16,414
4	2915,20	15,722
5	2751,43	15,033
6	2584,94	14,349
7	2414,03	13,673
8	2237,09	12,999
9		12,326

Les constantes de rotation peuvent être approximativement représentées par une équation de la forme : $B_v = B_e - \alpha_e(v + 1/2) + \gamma_e(v + 1/2)^2$.

Ni les $\Delta G(v)$, ni les $B(v)$ ne suivent une loi linéaire et la courbe de potentiel de l'état $^2\pi$ sera très différente d'une courbe de Morse, voir tableau (XI) et figure (11).

Nos résultats coïncident bien avec ceux de Vanderslice, ce que nous donnons dans le tableau ci-dessous.

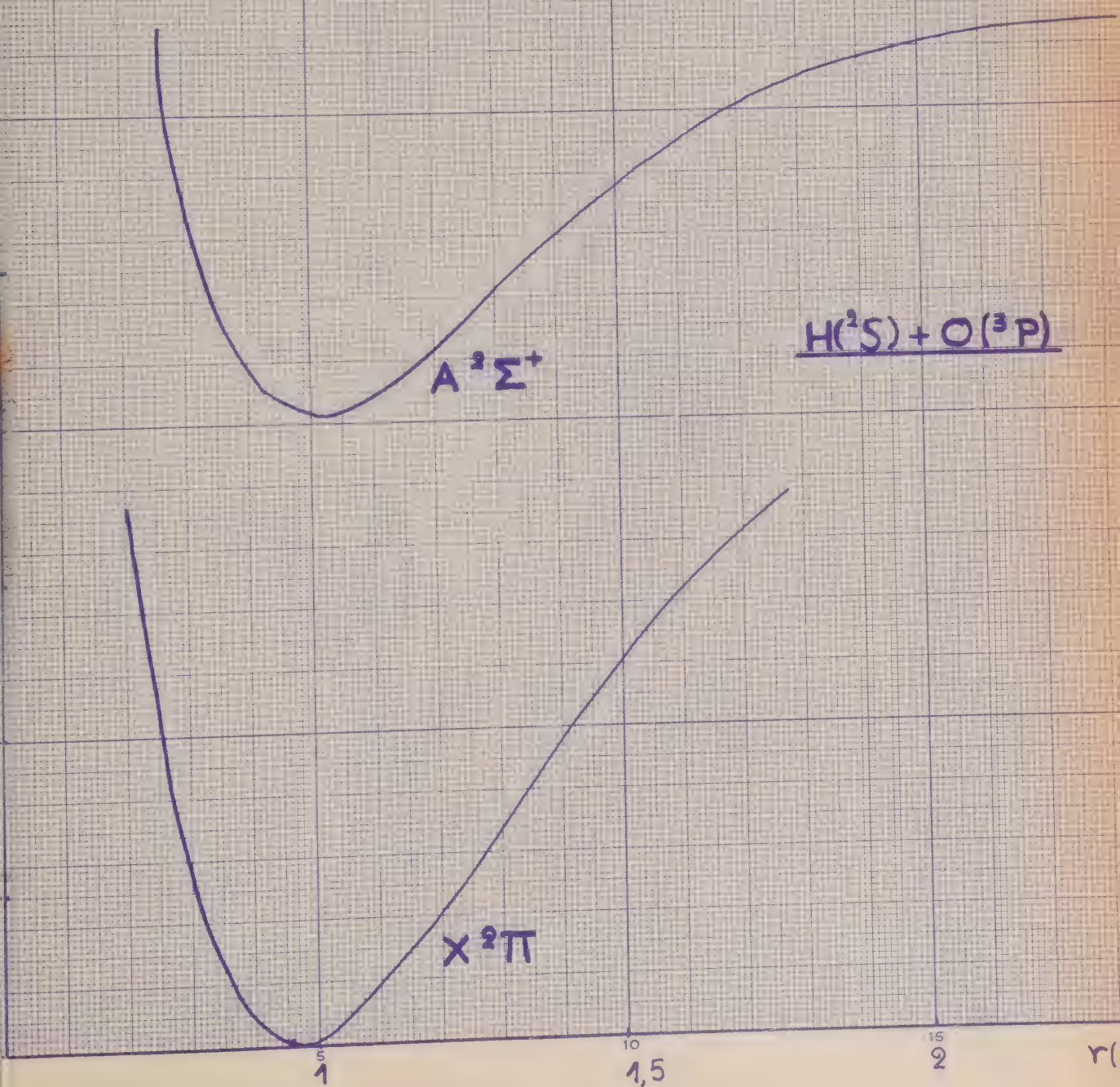
Signalons enfin que l'état $^2\pi$ de OH se dissocie en $O(^3P) + H(^2S)$ à 4,40ev au dessus du niveau $v=0$.

TABLEAU XI : ETAT $X^2\pi$ DE OH

v	$B \text{ cm}^{-1}$ calculée	$T(v) \text{ cm}^{-1}$	$T(v) \text{ ev}$	$r_{\min} (\text{\AA})$	$r_{\max} (\text{\AA})$	$r_{\min}$ Vanderslice	$r_{\max}$ Vanderslice
-1/2	0	0	0	0,971	0,971	0,971	0,971
0	18,514	1855,33	0,230	0,883	1,080	0,884	1,081
1	17,807	5424,96	0,673	0,830	1,179	0,831	1,179
2	17,108	8838,81	1,096	0,799	1,257	0,800	1,257
3	16,413	12087,18	1,498	0,776	1,330	0,777	1,329
4	15,722	15139,31	1,877	0,758	1,402	0,758	1,399
5	15,033	18054,51	2,238	0,744	1,468	0,743	1,468
6	14,349	20805,94	2,579	0,732	1,539	0,731	1,538
7	13,673	23390,88	2,900	0,721	1,610	0,720	1,610
8	12,999	25804,91	3,199	0,712	1,684	0,710	1,683
9	12,328	28042,00	3,476	0,703	1,762	0,702	1,760

Figure II

courbes de Potentiel de OH



Courbe de potentiel de $A^2\Sigma^+$

BARROW (22) a publié une étude très complète des structures de rotation et de vibration des deux états de la transition $B^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$. Nous avons adopté ces résultats, sauf pour les constantes de rotation des niveaux 6,7, 8 et 9 dont Herman, Felenbok et Mme Herman ont donné très récemment de nouvelles valeurs.

Ni les $\Delta G(v)$, ni les $B(v)$ ne suivent des lois linéaires [figures (9) et (10)]. Les représentations graphiques de ces fonctions présentent des courbures négatives importantes et d'ailleurs semblables ; $B(9)$ a une valeur anormalement faible.

TABLEAU XII : ETAT $A^2\Sigma^+$ DE OH

v	$\Delta G(v) \text{ cm}^{-1}$ Barrow	$B(v) \text{ cm}^{-1}$ expérim.	$B \text{ cm}^{-1}$ calculée	$T(v) \text{ cm}^{-1}$	$T(v) \text{ ev}$	$r_{\min}^{\circ}(\text{\AA})$	$r_{\max}^{\circ}(\text{\AA})$	$r_{\min}$ Vander- slice	$r_{\max}$ Vander- slice
$-\frac{1}{2}$	0	0	0	32682,5	4,052	1,011	1,011	1,011	1,011
0	2988,55	16,961	16,961	34256,3	4,247	0,918	1,132	0,937	1,131
1	2793,0	16,129	16,127	37244,9	4,619	0,863	1,245	0,863	1,244
2	2593,1	15,287	15,288	40044,3	4,965	0,831	1,338	0,832	1,338
3	2385,9	14,422	14,423	42642,8	5,287	0,809	1,427	0,809	1,428
4	2164,05	13,494	13,494	45009,1	5,580	0,792	1,520	0,792	1,518
5	1916,0	12,62	12,620	47523,1	5,848	0,780	1,613	0,777	1,614
6	1625,75	11,443	11,443	49148,8	6,086	0,769	1,722	0,766	1,722
7	1273,2	10,135	10,135	50422,1	6,287	0,762	1,853	0,758	1,856
8	834	8,352	8,352	51988,1	6,445	0,760	2,032	0,752	2,038
9	278	5,965	5,965	52822,5	6,549	0,765	2,328		

Ceci se répercute sur la courbe de potentiel, comme le montre la représentation graphique [figure(12) et tableau(XIII)] en fonction de v de la quantité : $a(v) = \frac{T(v)-T(v-1)}{r_2(v)-r_2(v-1)}$; $a(v)$ a déjà été défini comme la pente des segments de droite joignant à partir de $v=3$ deux niveaux de vibration consécutifs de la branche droite de la courbe de potentiel.

On peut vérifier figure (12) que les coefficients $a(v)$ présentent à partir de $v=3$ une décroissance aussi rapide que celle des quantités $G(v)$ et $B(v)$.

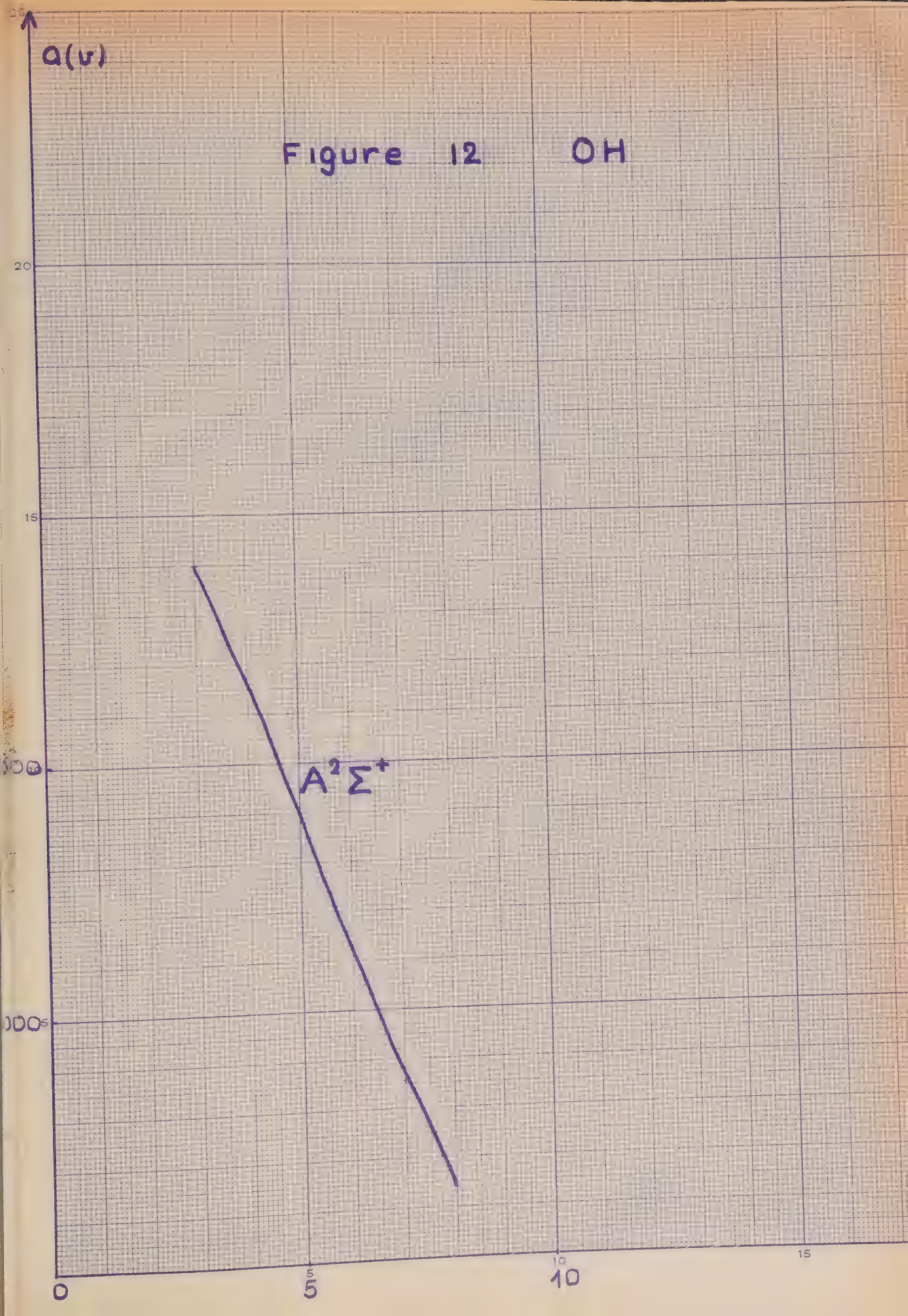


TABLEAU XIII : ETAT $A^2\Sigma^+$ DE OH

v	a(v)
3	27972
4	23192
5	17586
6	12432
7	7100
8	2814

Sur la branche gauche de la courbe de potentiel, on observe pour le dernier niveau $v=9$ un changement de courbure : $r_1(9) = 0,765 > r_1(8) = 0,760$. Ceci est dû à une valeur anormalement faible de la constante $B(9)$, car diminuer B c'est augmenter r d'après la formule :

$$B = \frac{hN}{8\pi^2\mu c} \frac{\int \frac{dr}{r^2 \sqrt{T-U}}}{\int \frac{dr}{\sqrt{T-U}}}$$

Le tableau (XII) montre que pour les niveaux 6,7 et 8 nos résultats ne coïncident pas avec ceux de Vanderslice, car celui-ci a pris pour ces trois derniers niveaux les constantes de rotation données par Barrow.

Enfin Benoist (16) indique que l'état $A^2\Sigma^+$ se dissocie en $O(^1D)+H(^2S)$.

Les résultats obtenus pour les états $D^2\Pi_g$ de N_2^+ et $X^2\Pi$ et $A^2\Sigma^+$ de OH coïncident avec ceux de Vanderslice mis à part quelques détails. Mais les trois états électroniques considérés n'avaient qu'un nombre restreint de niveaux de vibration. Il n'est pas sûr que cette coïncidence subsiste pour un état ayant des niveaux de vibration beaucoup plus nombreux.

C H A P I T R E V I I

COURBES DE POTENTIEL DE S_2

Les bandes les plus intenses et les plus nombreuses de S_2 se trouvent entre 2300 et 6000 Å. L'étude de ce spectre est assez délicate car elle nécessite des appareils très dispersifs. En effet, en deux endroits autour de 2740 Å et 2540 Å, on observe un phénomène de prédissociation, les bandes deviennent alors diffuses ; de plus, elles se recouvrent entre 4700 et 3000 Å. Ceci rend l'étude des structures de rotation et de vibration très difficile.

La plupart de ces bandes appartiennent à la transition $B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$ équivalente au système Schumann Runge de O_2 . $X^3\Sigma_g^-$ est l'état fondamental de S_2 et $B^3\Sigma_u^-$ son premier état excité.

Courbe de potentiel de $X^3\Sigma_g^-$

La courbe de potentiel de cet état est très régulière. Elle a été tracée en utilisant les résultats expérimentaux groupés dans le tableau (XIV). La liste des constantes de rotation a été donnée en partie par NAUDÉ (23) et complétée par IKENOUE (24). Il manquait quelques constantes de rotation. Pour les bas niveaux, on les a calculées d'après la formule :
 $B = 0,2865 - 0,0016 (v + 1/2)$; quand il manquait une constante $B(v)$ aux hauts niveaux, on a fait une approximation linéaire entre $B(v-1)$ et $B(v+1)$. Cette dernière approximation se justifie car la courbe de variation de B en fonction de v est une droite, voir fig.(14).

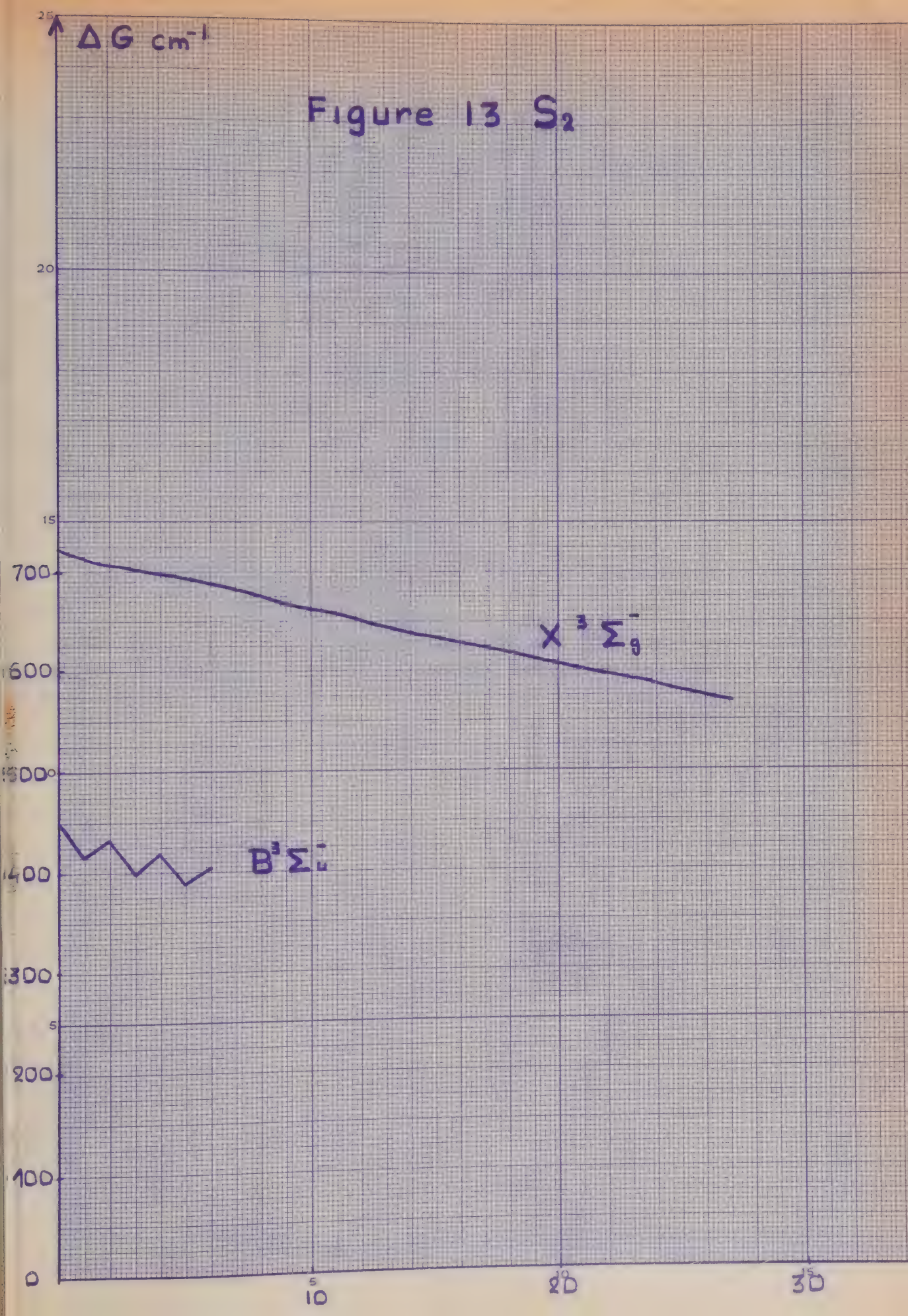
TABLEAU XIV : ETAT $X^3\Sigma_g^-$ DE S_2

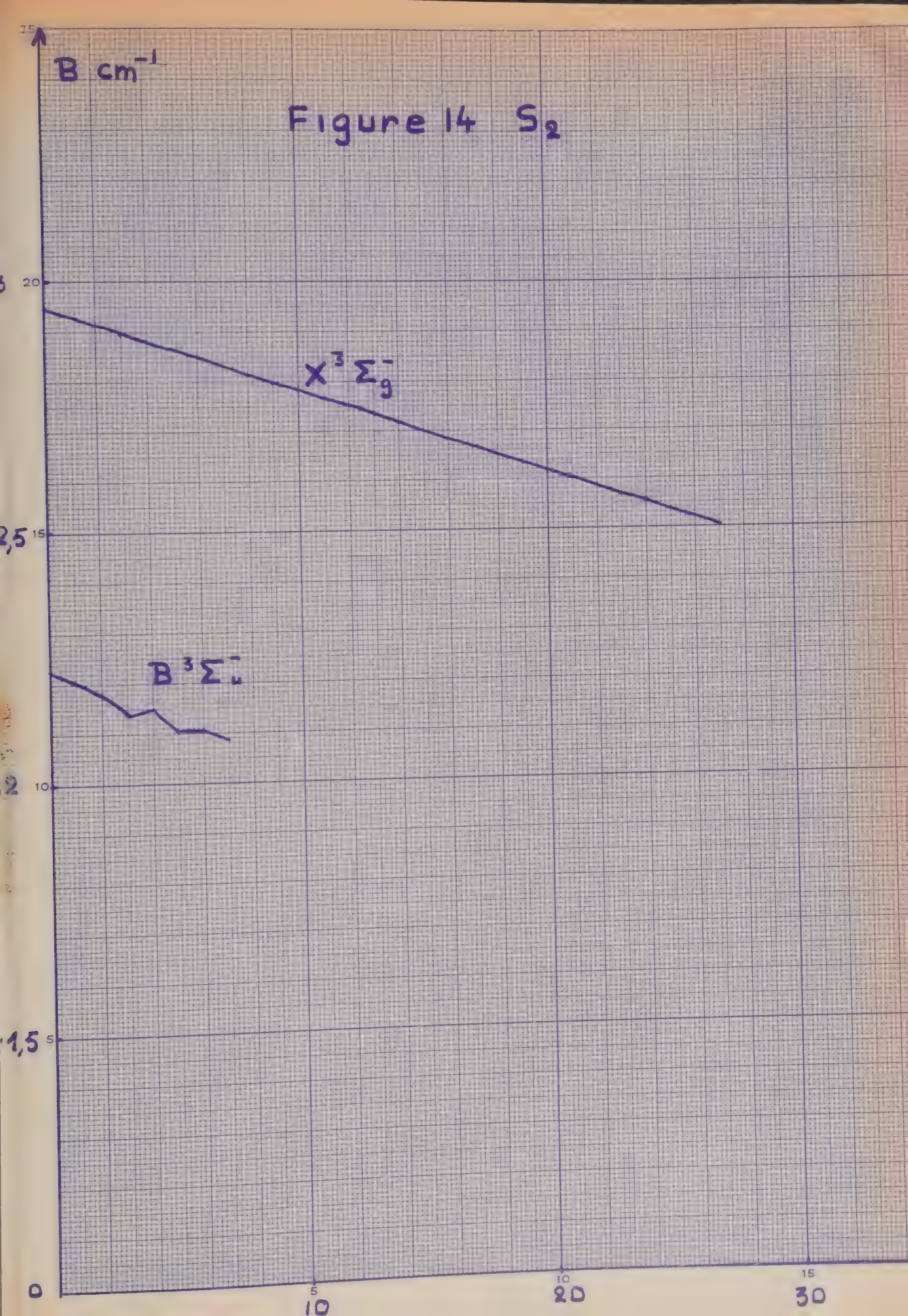
v	$\Delta G(v) \text{ cm}^{-1}$	B(v) cm^{-1} expériment.	B(v) cm^{-1} calculée	T(v) cm^{-1}	T(v) ev	$r_{\min} (\text{\AA})$	$r_{\max} (\text{\AA})$
$\frac{1}{2}$	0	0	0	0	0	1,889	1,889
0	722	0,2948	0,2948	363	0,045	1,837	1,945
1	714	0,2932	0,2932	1085	0,135	1,802	1,990
2	707	0,2915	0,2916	1798	0,223	1,779	2,027
3	703	0,2896	0,2899	2505	0,311	1,762	2,051
4	699	0,2883	0,2883	3209	0,398	1,747	2,076
5	694	0,2868	0,2868	3908	0,484	1,735	2,099
6	690	0,2852	0,2852	4602	0,571	1,723	2,120
7	677	0,2832	0,2832	5292	0,656	1,714	2,141
8	674	0,2816	0,2815	5962	0,740	1,704	2,162
9	665	0,2799	0,2799	6643	0,824	1,696	2,181
10	662	0,2783	0,2783	7308	0,906	1,687	2,200
11	659	0,2767	0,2767	7970	0,988	1,680	2,218
12	645	0,2750	0,2750	8629	1,070	1,673	2,236
13	643	0,2734	0,2732	9274	1,150	1,666	2,255
14	638	0,2717	0,2717	9917	1,229	1,660	2,272
15	634	0,2701	0,2701	10555	1,309	1,654	2,289
16	629	0,2681	0,2681	11189	1,387	1,649	2,306
17	627	0,2666	0,2666	11818	1,465	1,644	2,322
18	619	0,2651	0,2651	12445	1,543	1,639	2,338
19	612	0,2633	0,2633	13064	1,620	1,634	2,355
20	605	0,2618	0,2618	13676	1,695	1,629	2,371
21	600	0,2604	0,2604	14281	1,770	1,625	2,388
22	595	0,2589	0,2589	14881	1,845	1,620	2,404
23	594	0,2568	0,2568	15476	1,919	1,616	2,421
24	584	0,2556	0,2557	16060	1,991	1,611	2,437
25	577	0,2539	0,2540	16644	2,063	1,608	2,452
26	571	0,2521	0,2522	17221	2,135	1,604	2,468
27	568	0,2503	0,2504	17792	2,206	1,600	2,485

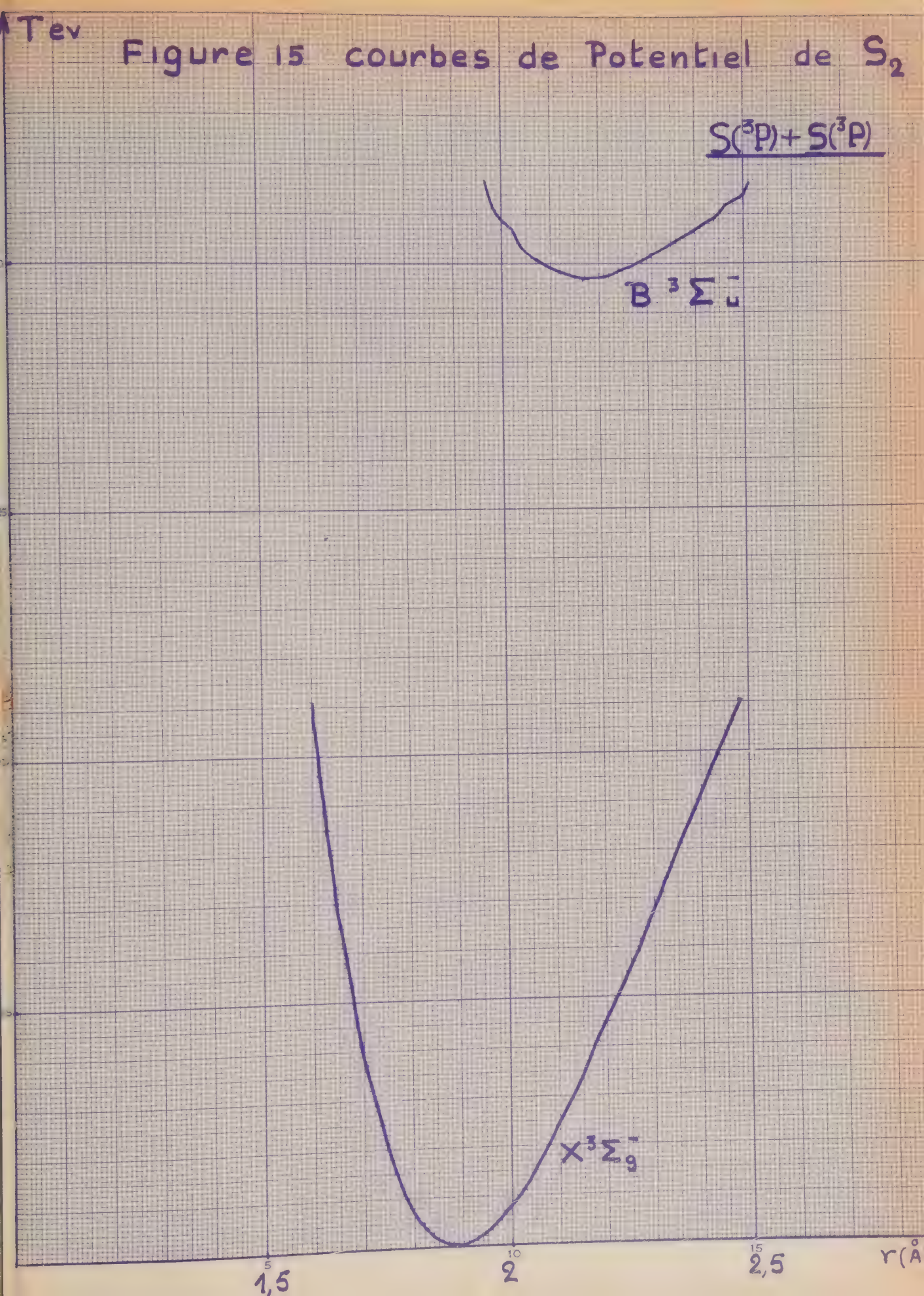
Les $\Delta G(v)$ du tableau (XIV) ont été déduits des travaux de FOWLER et VAIDYA (26). Ces auteurs ont dressé une liste des têtes de bandes qu'ils avaient trouvées dans le spectre d'une flamme de CS_2 . A l'aide de ces valeurs nous avons reconstitué un tableau de Deslandres pour le système $B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$ d'où l'on peut déduire les $\Delta G(v)$ expérimentaux. La courbe de ces $\Delta G(v)$ en fonction de v présente des irrégularités qui ne sont dues qu'à des erreurs d'expérience [fig(13)]; elle doit être linéaire comme celle des constantes de rotation et la courbe de potentiel de $X^3\Sigma_g^-$ s'écarte peu d'une courbe de Morse, voir fig(15) et tableau (XIV).

NAUDÉ (25) pense que par analogie avec la molécule O_2 , S_2 dans son état fondamental se dissocie en deux atomes (3P) : $S(^3P) + S(^3P)$ à 4,45ev. au dessus du minimum de la courbe. Ceci est en assez bon accord avec la valeur 4,20ev. de l'énergie de dissociation que nous avons trouvée en extra-

Figure 13 S₂







Courbe de potentiel de $B^3\Sigma_u^-$

Si la courbe de potentiel de l'état $X^3\Sigma_g^-$ ne présente pas d'anomalies particulières, il n'en est pas de même pour celle de $B^3\Sigma_u^-$. En effet, $B^3\Sigma_u^-$ était considéré par NAUDE et CHRISTY (25) en 1931 comme l'état le plus perturbé jamais rencontré dans une molécule diatomique. Sa structure de vibration présente des irrégularités très importantes qui se répercutent sur sa structure de rotation comme le montrent les figures (13) et (14). L'étude de la structure de rotation a été faite par OLSON, NAUDE (23), IKENOUE (24) a donné récemment les constantes de rotation des niveaux 0,1,2, mais cette étude est restée très incomplète car elle nécessite des appareils très dispersifs.

L'étude de la structure de vibration, faite vers 1930, par deux groupes d'auteurs utilisant deux procédés différents, n'a pas été revue depuis.

NAUDE et CHRISTY (25) étudiaient la vapeur de soufre à faible pression chauffée à environ 500° et FOWLER et VAIDYA (26) le spectre de flamme de CS_2 .

NAUDE a poussé son étude jusqu'à $v=28$ en signalant qu'à partir de $v=9$ ses résultats n'étaient pas très sûrs. VAIDYA s'est arrêté à $v=10$.

Leurs résultats ne concordent pas, mais leurs courbes de variation de $\Delta G(v)$ en fonction de v présentent dans les deux cas des irrégularités très importantes. NAUDE en 1948 considérait les résultats de VAIDYA comme plus sûrs que les siens, si bien que nous les avons adoptés pour tracer cette courbe de potentiel.

L'étude de la structure de rotation de $B^3\Sigma_u^-$ n'étant pas faite au dessus de $v=7$, nous avons arrêté là le tracé de sa courbe de potentiel.

Mais, déjà jusqu'à $v=7$, nous voyons les perturbations des structures de rotation et de vibration se répercuter sur la courbe de potentiel. En effet, les pentes des segments de droite joignant à partir de $v=3$ deux niveaux consécutifs de la branche de droite de la courbe de potentiel présentent des anomalies correspondant à celles des $\Delta G(v)$; c'est ce que montre la figure (16).

Figure 16 S₂

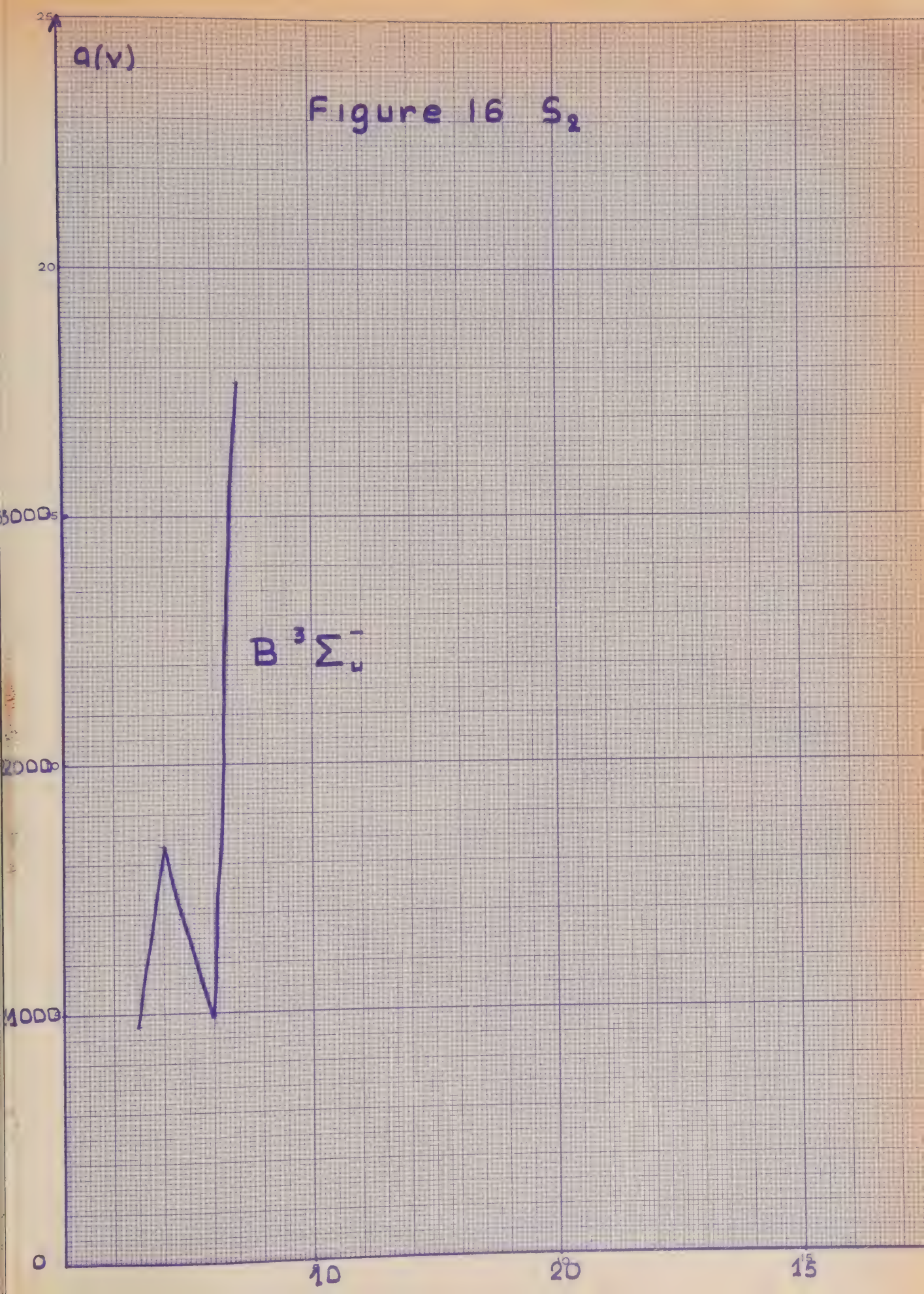


TABLEAU XV : ETAT $B^3\Sigma_u^-$ DE S_2

v	$\Delta G(v) \text{ cm}^{-1}$	$B(v) \text{ cm}^{-1}$ expériment.	$B \text{ cm}^{-1}$ calculée	$T(v) \text{ cm}^{-1}$	$T(v) \text{ ev}$	$r_{\min} (\text{\AA})$	$r_{\max} (\text{\AA})$
1	0	0	0	31835	3,947	2,170	2,170
0	447	0,2227	0,2228	32062	3,975	2,106	2,243
1	415	0,2205	0,2204	32509	4,030	2,065	2,304
2	433	0,2181	0,2181	32913	4,080	2,035	2,354
3	397	0,2136	0,2136	33364	4,136	2,027	2,394
4	417	0,2150	0,2151	33754	4,185	1,996	2,436
5	388	0,2102	0,2102	34171	4,236	1,992	2,461
6	402	0,2102	0,2103	34559	4,284	1,971	2,500
7		0,2085	0,2085	34961	4,334	1,966	2,511

TABLEAU XVI : ETAT $B^3\Sigma_u^-$ DE S_2

v	a(v)
3	9452
4	16680
5	9949
6	36545

L'origine de ces perturbations est assez mal connue. NAUDE, en 1931, pensait qu'elles étaient dues à l'interaction de $B^3\Sigma_u^-$ avec un autre état $^3\Pi_u$ qui serait aussi la cause de la prédissociation.

En étudiant le spectre de S_2 dans l'ultra violet, MARDER et MIESCHER (27) ont mis en évidence l'existence d'états $^3\Pi_u$ dont les études spectroscopiques sont encore très insuffisantes pour permettre d'étudier une interaction possible de ces états avec $B^3\Sigma_u^-$.

Il reste la question de l'énergie de dissociation de l'état $B^3\Sigma_u^-$. CHRISTY et NAUDE (25) pense que par analogie avec le système Schumann Runge de O_2 , $B^3\Sigma_u^-$ peut se dissocier en $S(^3P) + S(^1D)$ qui serait à 6,05 ev. au dessus du minimum de la courbe de l'état fondamental. En fait, il semble très difficile de donner même une valeur approchée de l'énergie de dissociation de cet état. On ne peut en effet employer le procédé habituel, qui consiste à extrapoler la courbe des $\Delta G(v)$ en fonction de v jusqu'à son intersection avec l'axe des abscisses, étant donné les dents de scie que présente cette courbe.

C H A P I T R E V I I I

COURBES DE POTENTIEL DE P_2

On connaît maintenant quatre systèmes de P_2 parmi lesquels $^1\Sigma_u^+ - ^1\Sigma_g^+$ est le mieux étudié, il fut d'ailleurs longtemps le seul connu.

$X^1\Sigma_g^+$ est l'état fondamental et $^1\Sigma_u^+$ fut considéré durant de nombreuses années comme le premier état excité de P_2 .

Mais en 1955, DRESSLER (28) découvre deux nouveaux systèmes de bandes dans l'ultra violet : un système B - X (1680 à 1760 Å) et un système C - X (1500 à 1530 Å). Il a étudié deux niveaux de l'état B et les quatre premiers niveaux de l'état C.

En 1958, DOUGLAS et SURYANARAYANA RAO (29) ont découvert une nouvelle transition $^1\Pi - X^1\Sigma_g^+$. Ces auteurs montrent que cet état Π est situé plus bas que $^1\Sigma_u^+$, ils le désignent par $A^1\Pi$ et $^1\Sigma_u^+$ devient $B^1\Sigma_u^+$.

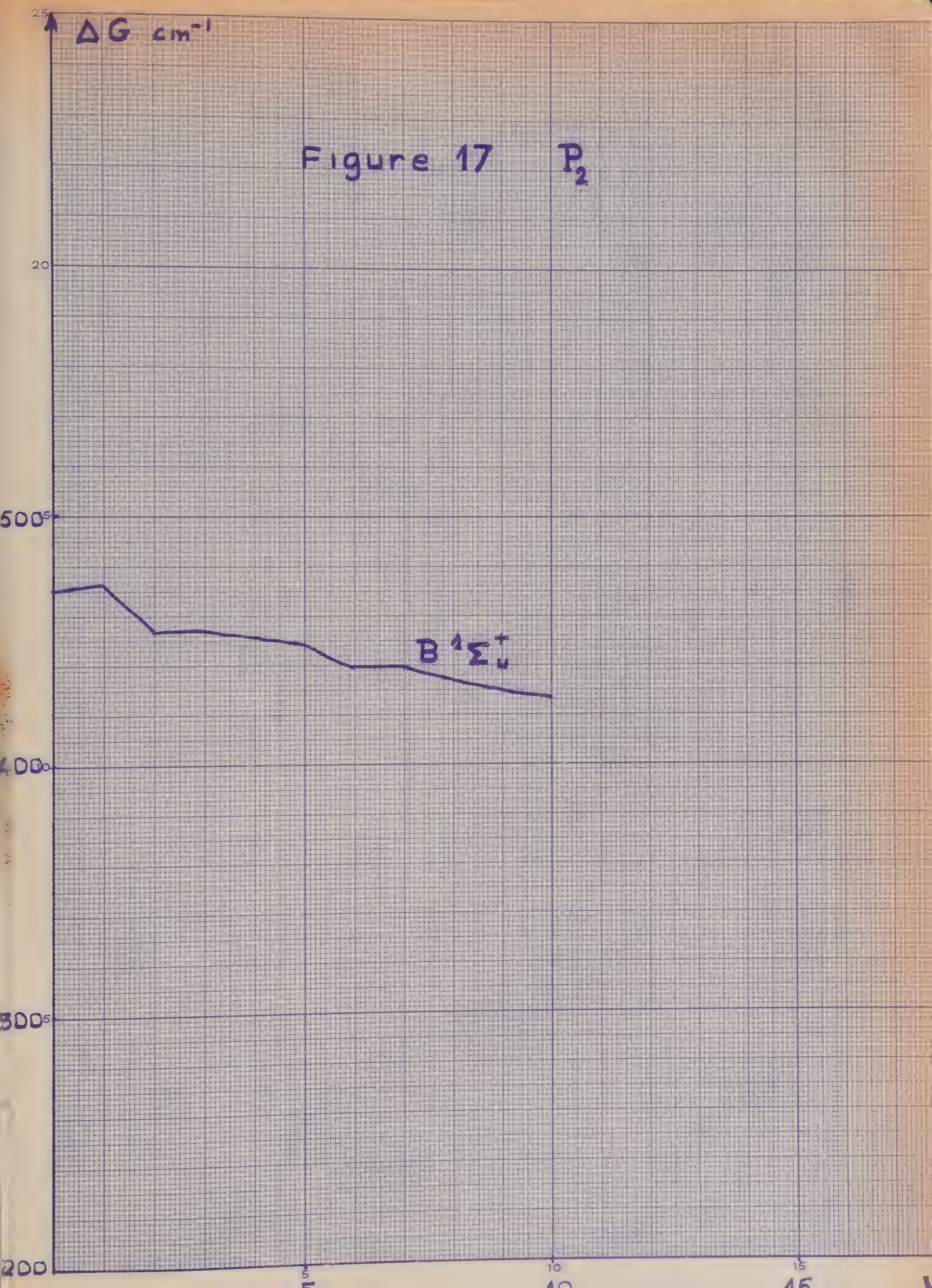
Seules les études spectroscopiques des états $X^1\Sigma_g^+$ et $B^1\Sigma_u^+$ sont suffisantes pour permettre de tracer leurs courbes de potentiel.

Courbe de potentiel de $X^1\Sigma_g^+$

Les différentes valeurs de l'énergie de vibration ont été calculées d'après une formule donnée par MARAIS et VERLEGER (30) :

$$G(v) = 780,4279(v + 1/2) - 2,8038(v + 1/2)^2 - 0,00533(v + 1/2)^3.$$

Le terme $\omega_e x_e = 0,00533$ est très faible et la quantité $\Delta G(v) = G(v+1) - G(v)$ suit pratiquement une loi linéaire. La liste actuelle des constantes de rotation s'est formée par l'apport successif des résultats de différents auteurs.



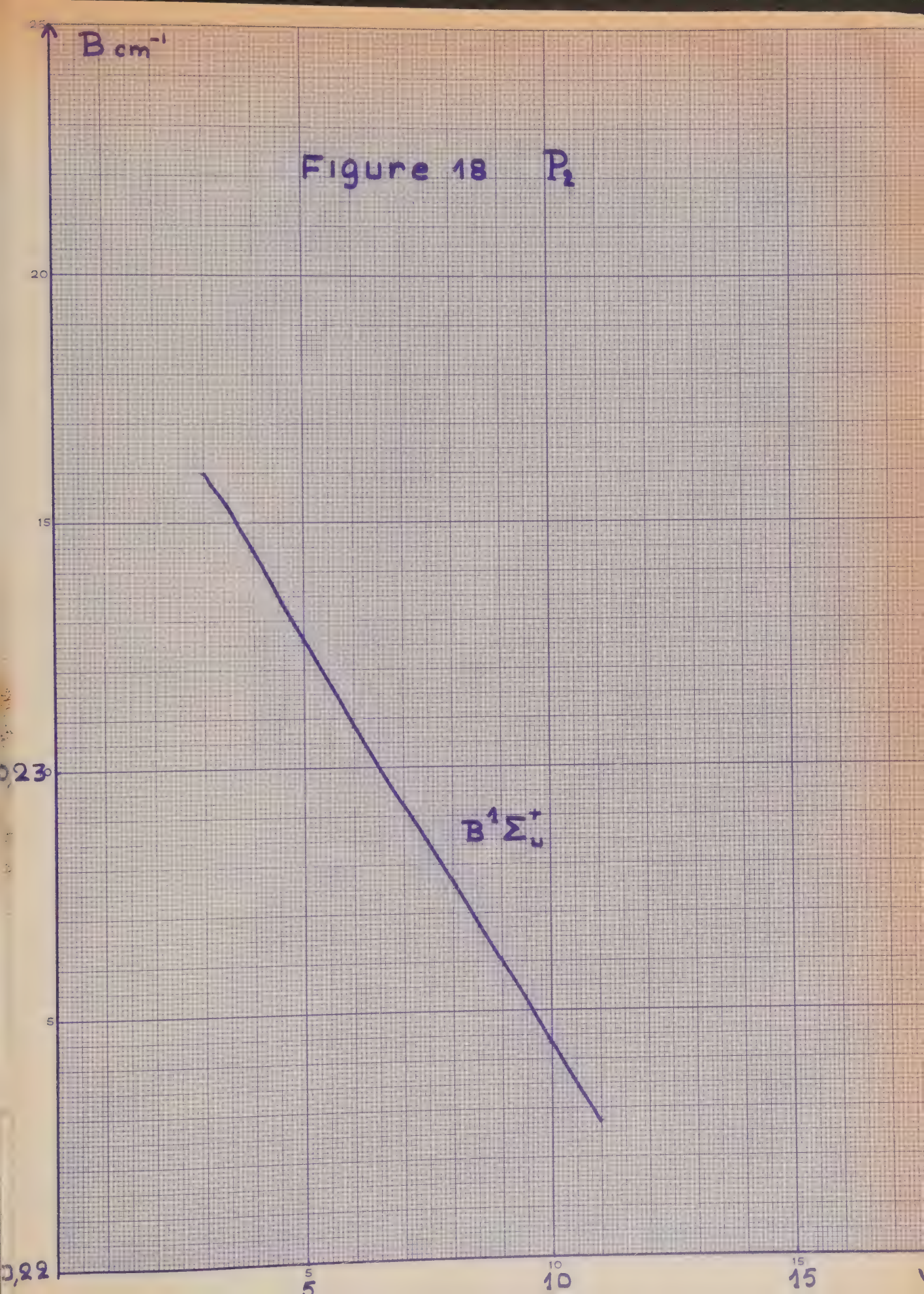


TABLEAU XVII : ETAT $X^1\Sigma_g^+$ DE P_2

v	$T(v)cm^{-1}$	$B(v)cm^{-1}$ expérimentale	$B cm^{-1}$ calculée	$T(v) ev$	$r_{min}(\text{\AA})$	$r_{max}(\text{\AA})$
$-\frac{1}{2}$	0	0	0	0	1,893	1,893
0	389,51	0,30285	0,30290	0,00483	1,843	1,949
1	1164,32	0,30138	0,30137	0,144	1,808	1,992
2	1933,46	0,29988	0,22989	0,240	1,786	2,024
3	2696,92	0,29837	0,29836	0,334	1,768	2,051
4	3454,66		0,29688	0,428	1,754	2,075
5	4206,65	0,29538	0,29538	0,521	1,741	2,097
6	4952,82	0,29385	0,29385	0,614	1,730	2,118
7	5693,25	0,29229	0,29229	0,706	1,719	2,138
8	6427,79		0,29105	0,797	1,710	2,157
9	7156,45		0,28957	0,887	1,701	2,176
10	7879,20		0,28809	0,977	1,693	2,193
11	8596,01		0,28704	1,066	1,685	2,210
12	9306,84		0,28536	1,154	1,678	2,227
13	10011,67		0,28369	1,241	1,671	2,244
14	10710,45		0,28202	1,328	1,665	2,261
15	11403,17	0,28003	0,28003	1,414	1,659	2,277
16	12089,78	0,27868	0,27868	1,499	1,653	2,294
17	12770,26	0,27701	0,27701	1,583	1,648	2,310
18	13444,57	0,27534	0,27534	1,667	1,643	2,326
19	14112,68	0,27367	0,27367	1,750	1,638	2,342
20	14774,55	0,27200	0,27200	1,832	1,633	2,358
21	15430,17	0,27033	0,27033	1,913	1,628	2,373
22	16079,49	0,26866	0,26867	1,993	1,624	2,389
23	16722,46	0,26699	0,26700	2,073	1,620	2,405
24	17359,12	0,26532	0,26534	2,152	1,616	2,421
25	17989,36	0,26365	0,26365	2,230	1,612	2,436
26	18613,18	0,26198	0,26198	2,308	1,608	2,452
27	19230,54	0,26031	0,26031	2,384	1,604	2,467
28	19841,42	0,25864	0,25864	2,460	1,601	2,483
29	20445,78	0,25697	0,25697	2,535	1,597	2,499
30	21043,59	0,25530	0,25530	2,609	1,594	2,515
31	21634,81	0,25363	0,25363	2,682	1,590	2,530
32	22219,42	0,25196	0,25196	2,755	1,587	2,546

Les constantes de $B(0)$ à $B(3)$ sont données par DOUGLAS et RAO, $B(5)$ à $B(7)$ par HERZBERG (32), $B(16)$ à $B(32)$ par MARAIS et VERLEGER (30). Nous avons calculé $B(4)$, $B(8)$, $B(9)$, $B(10)$ d'après la formule : $B_v = 0,30363 - 0,00148(v + 1/2)$, et $B(11)$, $B(12)$, $B(13)$, $B(14)$ d'après la formule : $B_v = 0,30624 - 0,00167(v + 1/2)$.

Les constantes de rotation expérimentales suivent une loi linéaire et la courbe de potentiel de $X^1\Sigma_g^+$, figure (19) et tableau (XVII), s'explique par une courbe de Morse.

25
T ev

Figure 19 P_2

courbes de potentiel de P_2

6 15

5

4 10

3

2

1

0

$B^1 \Sigma^+$

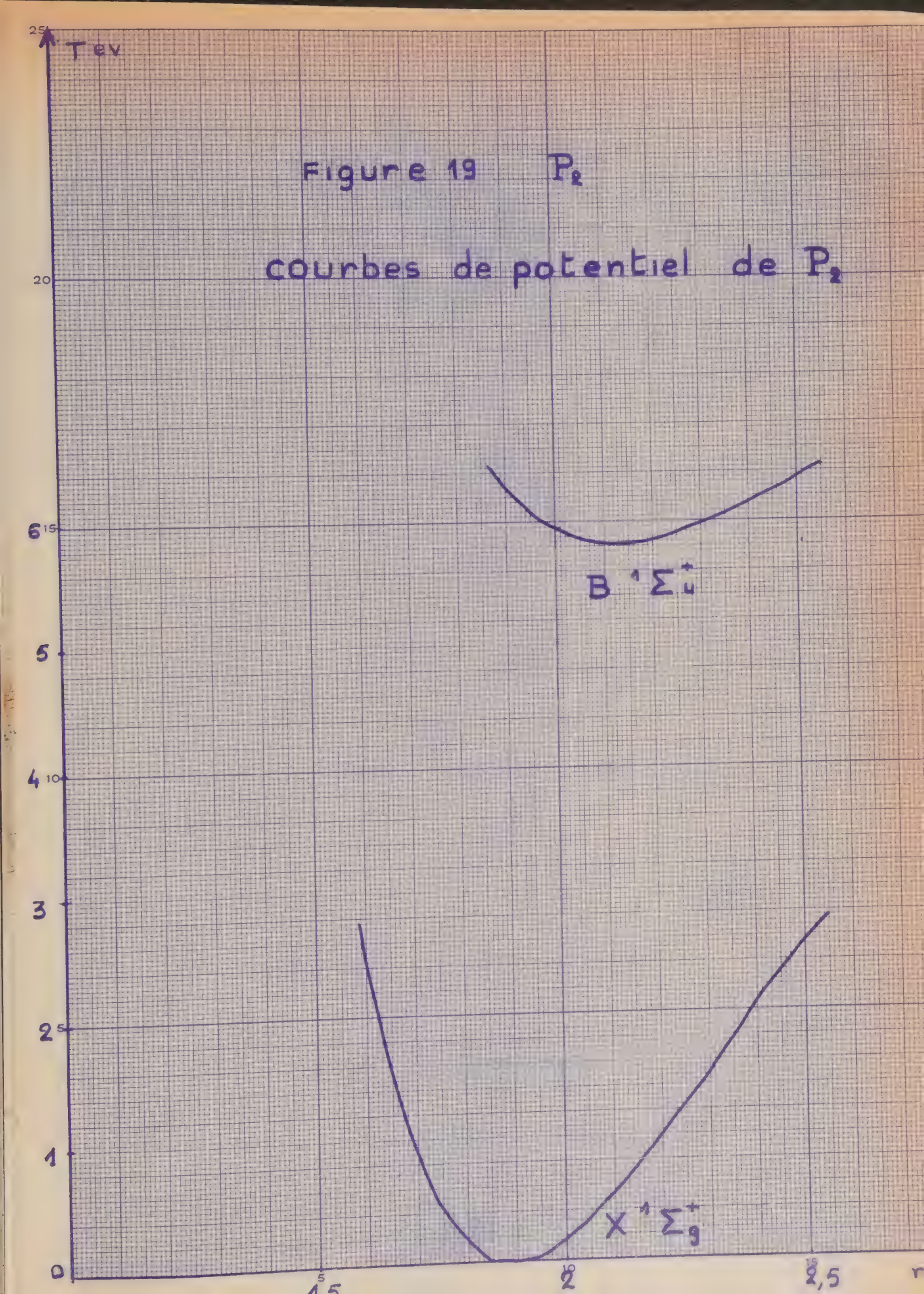
$X^1 \Sigma_g^+$

4,5

2

2,5

r



Son énergie de dissociation a été calculée en premier par HERZBERG(33) en 1932. D'après cet auteur, P_2 , dans son état fondamental, se dissocierait comme l'azote en deux atomes 4S à 5,08ev. au dessus du minimum de la courbe.

Cette dernière valeur n'est pas en accord avec celle déduite par MARAIS et VERLEGER (30) de la formule : $D_e = \frac{\omega_e^2}{4 \omega_e x_e}$ qui est applicable ici puisque la courbe de potentiel suit presque une loi de Morse. On obtient $D_e = 6,73$ ev.

Nous avons calculé l'énergie de dissociation en extrapolant la courbe des $\Delta G(v)$ en fonction de v jusqu'à son intersection avec l'axe des v . On obtient ainsi $D_e = 6$ ev.

Courbe de potentiel de $B^1\Sigma_u^+$

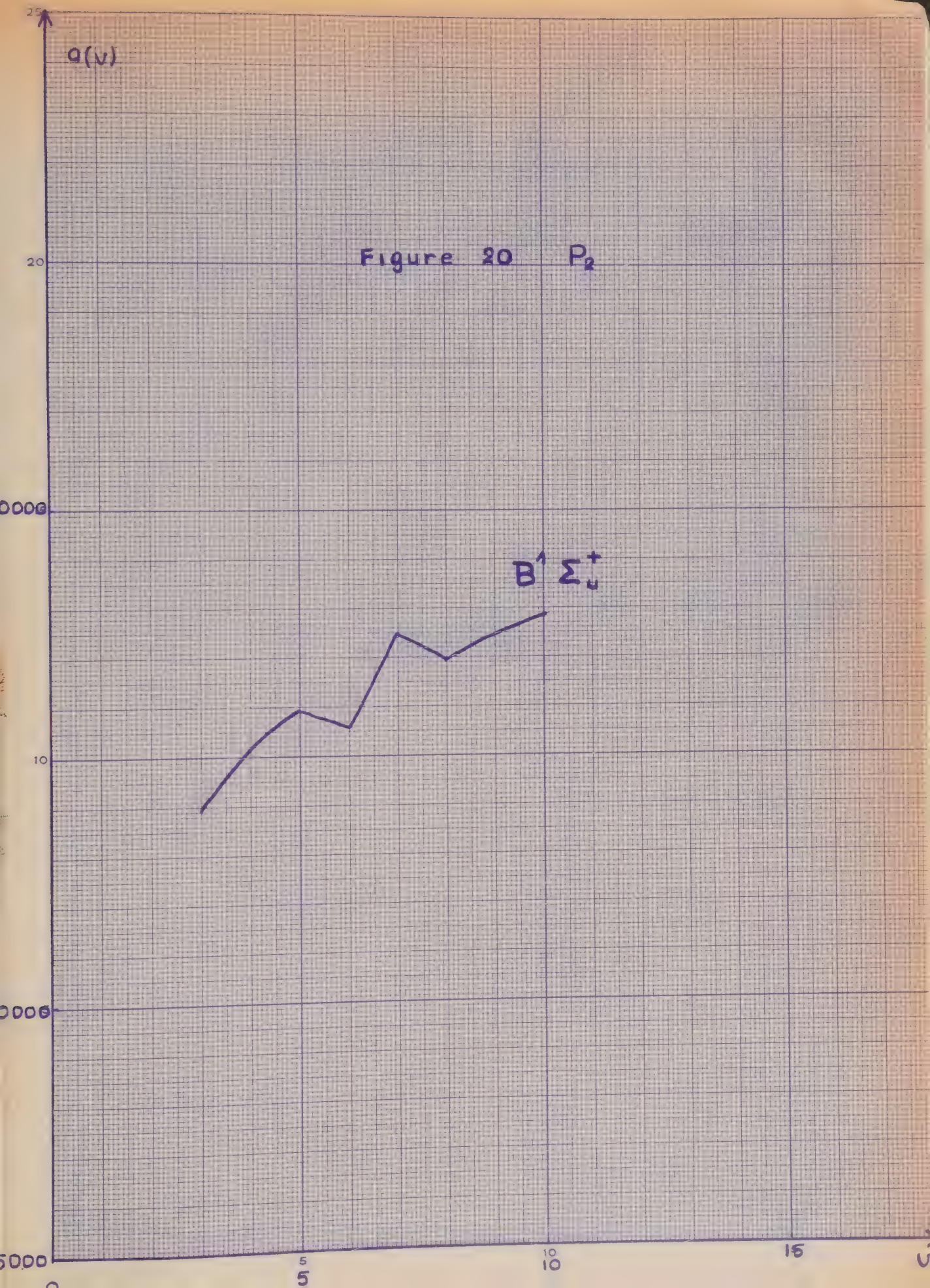
MARAIS et VERLEGER (30) ont fait une étude très complète des structures de rotation et de vibration de l'état $^1\Sigma_u^+$. Nous avons utilisé leurs résultats pour tracer cette courbe de potentiel.

Les constantes de rotation varient de façon approximativement linéaire mais non les $\Delta G(v)$. L'état $B^1\Sigma_u^+$ de P_2 est en effet perturbé, beaucoup moins toute fois que l'état $B^3\Sigma_u^-$ du soufre.

Ces perturbations ont été étudiées par NAUDE et VERLEGER (31). Celles des niveaux 3,4,6,10,11 seraient dues à des perturbations de vibration et celles des niveaux 5,7,8 et 9 à des perturbations de rotation. Elles s'expliqueraient par l'interaction de $B^1\Sigma_u^+$ avec un état $^3\Sigma_u^+$ et $^3\Pi_u$.

Elles produisent des irrégularités dans les variations du coefficient angulaire $a(v) = \frac{T(v)-T(v-1)}{r_2(v)-r_2(v-1)}$ en fonction de v [tableau(XIX) et fig(20)].

La courbe de variation de $a(v)$ en fonction de v présente des anomalies importantes pour $v=5,6,7$ qui correspondent à des irrégularités bien visibles de la représentation graphique des $\Delta G(v)$ à ces différents niveaux ; mais elle est totalement différente des courbes correspondantes obtenues pour les états $A^2\Sigma^+$ de OH et $B^2\Sigma_u^+$ de N_2^+ , car dans le cas de P_2 ($B^1\Sigma_u^+$) $a(v)$ croît avec v .



Ceci peut s'expliquer de la façon suivante : la branche droite d'une courbe de potentiel a toujours un point d'inflexion après lequel elle tend asymptotiquement vers l'énergie de dissociation. Dans le cas de $A^2\Sigma^+$ on avait dû dépasser ce point d'inflexion au niveau $v=3$ à partir duquel commence l'approximation linéaire.

TABLEAU XVIII : ETAT $B^1\Sigma_u^+$ DE P_2

v	$\Delta G(v) \text{ cm}^{-1}$	$B \text{ cm}^{-1}$ expériment.	$B \text{ cm}^{-1}$ calculée	$T(v) \text{ cm}^{-1}$	$T(v) \text{ ev}$	$r_{\min} (\text{\AA})$	$r_{\max} (\text{\AA})$
$-\frac{1}{2}$	0	0	0	46942,7	5,820	2,122	2,122
0	470,31		0,24087	47179,7	5,849	2,058	2,193
1	472,63		0,23919	47650,1	5,906	2,015	2,251
2	453,54		0,23753	48122,7	5,966	1,988	2,292
3	453,70	0,23598	0,23598	48576,2	6,022	1,965	2,329
4	451,18	0,23427	0,23427	49029,9	6,079	1,947	2,362
5	448,43	0,23259	0,23259	49481,1	6,135	1,932	2,392
6	439,82	0,23083	0,23083	49929,6	6,190	1,918	2,420
7	438,86	0,22923	0,22923	50369,4	6,245	1,905	2,448
8	434,04	0,22768	0,22768	50808,2	6,299	1,895	2,473
9	429,78	0,22605	0,22605	51242,3	6,353	1,884	2,499
10	426,39	0,22432	0,22432	51672,1	6,406	1,875	2,523
11		0,22272	0,22272	52098,5	6,459	1,866	2,547

TABLEAU XIX : ETAT $B^1\Sigma_u^+$ DE P_2

v	$a(v)$
3	13917
4	15144
5	15902
6	15596
7	17484
8	16955
9	17471
10	17841

Pour $B^2\Sigma_u^+$ les irrégularités de la représentation graphique de $a(v)$ aux faibles valeurs de v doivent correspondre au point d'inflexion et ensuite $a(v)$ décroît régulièrement à mesure que v augmente.

Mais pour l'état $B^1\Sigma_u^+$ de P_2 à $v=11$ on serait encore en deçà de ce point d'inflexion et $a(v)$ augmenterait avec v . Ceci correspond d'ailleurs bien au fait que l'énergie du dernier niveau connu, $v=11$, de $B^1\Sigma_u^+$ est beaucoup plus faible que l'énergie de dissociation de cet état.

HERZBERG, en 1932, estimait que P_2 ($B^1\Sigma_u^+$) se dissociait en $P(^2D)+P(^2D)$ à $D_0 = 23896 \text{ cm}^{-1}$ au dessus du niveau $v=0$ de cet état. En faisant une extrapolation linéaire de la courbe $\Delta G(v) = f(v)$, nous avons trouvé $D_0 \approx 26900 \text{ cm}^{-1}$ qui est de l'ordre de grandeur du résultat de Herzberg. Cette valeur n'est qu'approchée étant donné les anomalies de la représentation graphique des $\Delta G(v)$, mais on peut cependant conclure que le niveau $v=11$ à 4918 cm^{-1} du niveau $v=0$ est très loin de l'énergie de dissociation. Cette disparition des bandes au dessus de $v=11$ est due à un phénomène de prédissociation.

C O N C L U S I O N

Le but de ce travail, qui était la mise au point d'un programme donnant la courbe de potentiel d'un état électronique stable, a été réalisé au cours des chapitres I, II, III, IV.

Mais les applications faites pour les molécules N_2^+ , OH, S_2 et P_2 ont montré que l'utilisation de ce programme n'avait pas ce caractère automatique qu'on pouvait attendre de l'emploi d'un instrument de calcul aussi précis et efficace qu'un ordinateur électronique.

En fait, pour obtenir une courbe de potentiel correcte, les données à entrer dans la machine doivent être choisies avec beaucoup de soins.

Si pour $v=2$ et 3 les constantes de rotation expérimentales ne suivent pas une loi linéaire, on a vu que les valeurs de α déduites de l'expérience ne convenaient souvent pas. On doit alors faire appel à un programme préliminaire.

Au dessus de $v=3$, les valeurs de $B(v)$ et $D(v)$ doivent donner une valeur de l'abscisse de gauche de la courbe de potentiel assez proche de la valeur exacte si l'on veut que la correction obtenue par différentiation à partir des constantes de rotation reste valable.

Ces précautions nécessaires ne sont pas entièrement imputables à la façon dont ont été menés les calculs. Il existe de nombreux états électroniques dont les constantes spectroscopiques suivent des lois très différentes de celles indiquées par Herzberg (1), comme le montrent les figures (1) et (2) relatives aux valeurs de α et B_e de l'état $B^2\Sigma_u^+$ de N_2^+ ; et il n'est pas exclu de penser que même en traçant les courbes de potentiel d'une dizaine d'états électroniques, comme cela a été fait, certaines particularités n'aient pas été rencontrées qui pourraient influencer le déroulement de nos calculs.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 HERZBERG. Spectra of diatomic molecules, Van Nostrand Company (1955)
- 2 EIDO R. Thèse, LYON (1959)
- 3 KOBEISSE H. Thèse, LYON (1962)
- 4 RYDBERG. Z.f.Physik, 73, p.376 (1931)
- 5 KLEIN. Z.f.Physik, 76, p.226 (1932)
- 6 REES A.L.G. Proc.Phys.Soc., 59, p.998 (1947)
- 7 VANDERSLICE J.T., MASON E.A., MAISCH W.G., J.of Molecular Spectroscopy, 3, p.17 (1959)
- 8 PEKERIS. Phys.Rev., 45, p.98 (1934)
- 9 DOUGLAS. Canadian J.of Phys., 30, p.302 (1952)
- 10 BRONS. Physica, 1, p.739 (1934)
- 11 JANIN J., d'INCAN J. et ROUX A. Annales Université de Lyon, B,X, p.7 (1957)
- 12 CAROLL. Canadian J.of Phys. 37, p.880 (1959)
- 13 MEINEL. C.R., Paris, 231, 1049 (1950)
- 14 TANAKA Y., NAMIOKA T., YOSHINO K., J.of Chem.Phys., 39, N°10, p.2629 (1963)
- 15 TANAKA Y., NAMIOKA T., JURSA A.S., Canadian J.of Phys., 39, p.1138(1961)
- 16 BENOIST. Annales de Physique, 10, p. 362 (1955)
- 17 HERMAN, FELENBOK, Mme HERMAN, J.Phys.Rad., 22, N°2, p.83 (1961)
- 18 FALLON R., TOBIAS I., VANDERSLICE J.T., J.of Chem.Phys., 34, N°1, p.167 (1961)
- 19 CHAMBERLAIN, ROESLER, Astrophysical Journal, 121, p.541 (1955)
- 20 HERMAN, HORNBECK, Astrophysical Journal, 118, p.214 (1953)
- 21 WALLACE. Astrophysical Journal, 132, p.894 (1960)
- 22 BARROW R.F., Arkiv Fysik, 11, p.281 (1956)
- 23 NAUDE S.M., Annalen der Physik, 3, N°6, p.201 (1948)
- 24 IKENOUE. Sci.of Light (Japan), 9, N°2, p.79 (1960)
- 25 NAUDE S.M., CHRISTY A., Physical Review, 37, p.903 (1931)
- 26 FOWLER, VAIDYA. Proc. Roy. Soc. London, A 132, p.310 (1931)
- 27 MAEDER et MIESCHER, Nature, 161, p.393 (1948)

- 28 DRESSLER K., Helvetica Physica Acta, 28, p.563 (1955)
- 29 DOUGLAS et SURYANARAYANA RAO, Canadian J.of Phys., 36, p.565 (1958)
- 30 MARAIS et VERLEGER, Physical Review, 80, N°3, p.429 (1950)
- 31 NAUDE et VERLEGER, Physical Review, 80, N°3, p.432(1950)
- 32 HERZBERG G., HERZBERG L.,MILNE G.G., Canadian J.of Research, 18, N°8,
p.139 (1940)
- 33 HERZBERG G., Annalen der Physik, 5, 15, p.44 (1932)

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. JANIN

GRANDMONTAGNE

DUFAY

d'INCAN

Vu et approuvé

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 20 octobre 1964

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université;

P. LOUIS

